

VŠB - TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA
FAKULTA STROJNÍ
KATEDRA VÝROBNÍCH STROJŮ A KONSTRUOVÁNÍ

**VYUŽITÍ INFRAČERVENÉ SPEKTROMETRIE PRO ANALÝZU
MOTOROVÝCH OLEJŮ**

THE USE OF INFRARED SPECTROSCOPY FOR THE ANALYSIS OF
MOTOR OILS

Student:

Bc. Adam Walica

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Ladislav Hrabec, Ph.D

Ostrava 2014

VŠB - Technická univerzita Ostrava
Fakulta strojní
Katedra výrobních strojů a konstruování

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Adam Walica**
Studijní program: N2301 Strojní inženýrství
Studijní obor: 3909T001 Konstrukční a procesní inženýrství
Specializace: 72 Technická diagnostika, opravy a udržování
Téma: **Využití infračervené spektrometrie pro analýzu motorových olejů**
The Use of Infrared Spectroscopy for the Analysis of Motor Oils

Zásady pro vypracování:

Na základě požadavků a podkladů zadavatele proveďte posouzení možnosti využití infračervené spektrometrie pro analýzu motorových olejů.

V rámci zadání zpracujte:

1. Literární rešerši k problematice motorových olejů a vhodných tribodiagnostických metod pro jejich hodnocení.
2. Sledování vývoje degradace a znečištění motorových olejů v podmínkách běžného provozu motorových vozidel s ohledem na dobu provozu a kilometrový průběh.
3. Posouzení možnosti využití chemometrického software TQ Analyst pro sestavení kalibrací pro normované metody analýzy (viskozita při 40°C, viskozita při 100°C, bod vzplanutí).
4. Ověření správnosti sestavených kalibrací s využitím schválených tribodiagnostických metod dle příslušných norem a „rychloanalýzy“ pomocí infračervené spektrometrie.
5. Vyhodnocení vhodnosti použití infračervené spektrometrie pro tribodiagnostickou analýzu motorových olejů.

Další pokyny a konzultace poskytne zadávající firma ESOS Ostrava, s.r.o., Ostrava.

Seznam doporučené odborné literatury:

- HELEBRANT, František, ZIEGLER, Jiří a MARASOVÁ, Daniela. *Technická diagnostika a spolehlivost I - Tribodiagnostika*. 1. vydání, Ostrava : VŠB-TU Ostrava, 2001, 158 s. ISBN 80-7078-883-6.
- HELEBRANT, František. *Technická diagnostika a spolehlivost IV - Provoz a údržba strojů*. 1. vydání, Ostrava, VŠB-TU Ostrava, 2008, 127 s. ISBN 978-80-248-1690-6.
- PAPOUŠEK, Miroslav a ŠTĚRBA, Pavel. *Diagnostika spalovacích motorů*. 2., aktualiz. vyd. Brno: Computer Press, 2007. 223 s. Auto-moto-profi. ISBN 978-80-251-1697-5.
- STODOLA, Jiří a MACHALÍKOVÁ, Jaroslava. *Spolehlivost a diagnostika BSV. Část Provozní hmoty a materiály pro MVT*. Vyd. 1. Brno: Univerzita obrany, 2006. 132 s. ISBN 80-7231-167-0.
- JANDERA, Pavel. *Atomová a molekulová spektroskopie se zaměřením na stopovou analýzu kontaminantů. Díl B, Molekulová spektroskopie v organické analýze*. Vyd. 2. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2006. 288 s. ISBN 80-7194-906-X.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

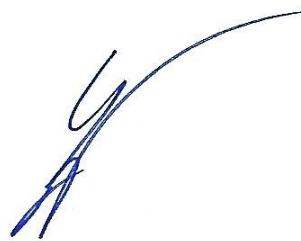
Vedoucí diplomové práce: **Ing. Ladislav Hrabec, Ph.D.**

Datum zadání: 13.12.2013

Datum odevzdání: 19.05.2014



doc. Dr. Ing. Ladislav Kovář
vedoucí katedry

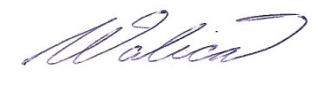


doc. Ing. Ivo Hlavatý, Ph.D.
děkan fakulty

Prohlašuji, že

- a) jsem byl seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména § 35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a § 60 – školní dílo.
- b) беру на ве́домии, же Высшая школа́ ба́нская – Техни́ческая универси́тета Остра́ва (да́ле жеи VŠB-TUO) ма́а пра́во нево́дде́лече́не к све́и вни́трии потре́бе дипло́мовоу пра́це ужи́т (§ 35 одст. 3).
- c) souhlasím s tím, že diplomová práce bude v elektronické podobě uložena v Ústřední knihovně VŠB-TUO k nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o kvalifikační práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.
- d) было́ сже́днано, же с VŠB-TUO, в при́падде́ за́йма з же́и стра́ны, узавру́ лицен́нии смлору́ с опра́внени́м ужи́т дило́ в ро́зсалу § 12 одст. 4 ау́торске́го за́кона.
- e) было́ сже́днано, же ужи́т све́и дило́ – дипло́мовоу пра́це жебо посже́йтнот лицен́и к же́и́му ву́жи́ти мо́у жеи се соу́ласем VŠB-TUO, же́ра жеи опра́внене́а в та́ковеме́ при́падде́ оде́и ме́и по́žadovat при́ме́рене́и при́спе́век на у́граду на́кладу́, же́ре бы́у VŠB-TUO на ву́твроене́и дило́ ву́нало́же́и (а́ж до же́и́х skutečné výše).
- f) беру на ве́домии, же оде́взда́нии све́и пра́це соу́ласи́м се зве́ежне́и́и све́и пра́це по́дле за́кона ч. 111/1998 Sb., о ву́со́кы́х шко́лах а о зме́не́ а до́плне́ии да́лше́и́х за́коноу́ (за́кон о ву́со́кы́х шко́лах), ве́и зне́ии по́здже́йше́и́х пре́дпису́, жеи о́гле́ду на ву́сле́дек же́и́и о́бха́йо́у.

V Ostravě: 19.5.2014



podpis studenta

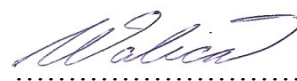
Walica Adam

Třinec, Nebory 338, 73961

Místopřísežné prohlášení studenta

Místopřísežně prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci včetně příloh vypracoval samostatně pod vedením Ing. Ladislava Hrabce, Ph.D. a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě: 19.5.2014



Podpis student

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu mé diplomové práce Ing. Ladislavu Hrabcovi Ph.D za cenné rady a odborné vedení a také mému konzultantovi ve společnosti ESOS s.r.o. Mgr. Vítu Šebestovi za vhodné připomínky a pomoc v průběhu zpracování diplomové práce.

ANOTACE

Diplomová práce řeší problematiku znečišťování motorových olejů a využití vhodných tribodiagnostických metod ke sledování jejich stavu. V teoretické části jsou shrnuty současné poznatky o vlastnostech a klasifikaci motorových olejů. V práci jsou rovněž uvedeny nejdůležitější parametry a metody, pomocí kterých se hodnotí degradace motorových olejů. Praktická část diplomové práce se zabývá možností využití chemometrického software TQ Analyst a zhodnocení možností využívání infračervené spektrometrie pro analýzu motorových olejů.

KLÍČOVÁ SLOVA

motorový olej, tribotechnická diagnostika, infračervená spektrometrie, degradace motorových olejů, kalibrace

ANNOTATION

This thesis addresses the issue of pollution of motor oils and the use of appropriate methods tribotechnical diagnosis to monitor their condition. In the theoretical section summarizes the current knowledge of the properties and classification of motor oils. The paper also highlights the main parameters and methods with which to evaluate the degradation of engine oil. The practical part of the thesis deals with the possibility of using chemometrics TQ Analyst software and evaluate the possibility of the use of infrared spectroscopy for the analysis of motor oils.

KEYWORDS

motor oil, tribotechnical diagnosis, infrared spektrometry, degradation of motor oil, calibration

Obsah

1	Úvod	12
2	Motorové oleje.....	13
2.1	Rozdělení motorových olejů	13
2.2	Aditiva využívána u motorových olejů.....	14
2.3	Klasifikace motorových olejů.....	16
2.3.1	Klasifikace viskozitní	16
2.3.2	Klasifikace výkonnostní	18
3	Využití tribodiagnostických metod pro analýzu motorových olejů	20
3.1	Základní rozdělení metod tribodiagnostiky.....	22
3.2	Metody pro hodnocení opotřebení strojních zařízení.....	23
3.2.1	Atomová spektrofotometrie absorpční.....	23
3.2.2	Atomová spektrofotometrie emisní	23
3.2.3	Ferografie.....	23
3.2.4	Polarografie.....	23
3.2.5	Metoda RAMO	23
3.2.6	Infračervená spektrometrie	24
3.2.7	Částicová analýza (ferografie)	24
3.3	Metody a postupy sledování kvality motorových olejů	24
3.3.1	Viskozita	25
3.3.2	Bod vzplanutí.....	28
3.3.3	Obsah vody	32
3.3.4	Kyselost oleje (TAN).....	33
3.3.5	Celkové číslo alkality (TBN).....	33
3.3.6	Conradsonův karbonizační zbytek.....	33
3.3.7	Velikost celkového znečištění	34
3.3.8	Obsah popela.....	36
3.4	Analýza motorových olejů s využitím infračervené spektrometrie	36
3.4.1	Možnosti využití IČ spektrometrie	38
3.4.2	Spektrální oblasti	39
3.4.3	Techniky využívané u infračervené spektrometrie	41
4	Pracovní postup při odběru vzorku	46
4.1	Vlastní odběr do vzorkovnice.....	47
4.1.1	Popis vzorkovnic.....	48

5	Princip a postup měření u IČ spektrometrie.....	50
5.1	Vytvoření kalibračních modelů	51
5.1.1	Bod vzplanutí.....	53
5.1.2	Zhodnocení odlehlých bodů kalibrace (bod vzplanutí)	55
5.1.3	Viskozita	59
6	Závěr	64

Seznam použitých zkratek a symbolů

TTD	[-]	tribotechnická diagnostika
IČS	[-]	infračervená spektrometrie
SAE	[-]	Society of automotive Engineers (asociace automobilových inženýrů)
ACEA	[-]	Association des Constructeurs Européens d'Automobile, EU (asociace evropských konstruktérů vozidel)
VI	[-]	viskozitní index
PAO	[-]	polyalfaolefin
API	[-]	American Petroleum Institute (americké petrolejové instituty)
TAN	[mg KOH/g]	Total acid number (celkové číslo kyselosti)
TBN	[mg KOH/g]	Total base number (celkové číslo alkality)
CCT	[-]	Conradsonův karbonizační zbytek
FFT	[-]	Rychlá fourierova transformace
NaCl	[-]	chlorid sodný
KBr	[-]	bromid draselný
ZnSe	[-]	selenid zinečnatý
ATR	[-]	zeslabená totální reflexe
ČSN	[-]	Česká státní norma
ISO	[-]	mezinárodní norma
EN	[-]	Evropská norma
KOH	[-]	Hydroxid draselný
RAMO	[-]	rychlá analýza motorových olejů
HEO	[-]	hexan, etanol a kyselina olejová (97% n-hexanu, 2% etanolu, 1% kyseliny olejové)
x	[%]	hmotnostní podíl karbonizačního zbytku
ρ	[kg.m ⁻³]	hustota kapaliny

c	[s]	aritmetický průměr doby průtoku viskozimetru
v	[m ² .s ⁻¹]	kinematická viskozita
např.	[-]	například
atd.	[-]	a tak dále
aj.	[-]	a jiné
tzv.	[-]	takzvané
tj.	[-]	to je
A₁	[g]	hmotnost karbonizačního zbytku
A₂	[g]	navážka vzorku oleje
μ	[Pa.s]	dynamická viskozita

1 Úvod

Nedílnou součástí života většiny strojů a strojních zařízení jsou jejich opravy či výměny poškozených dílů. Při dnešních stále se zvyšujících cenách za opravy či náhradní díly se firmy snaží co nejvíce ušetřit. Do tohoto hlediska lze zahrnout i olejové náplně těchto strojů.

Při správném provozu strojního zařízení dochází po určitých intervalech k výměně provozních kapalin, zejména pak motorového oleje. Jestliže nejsou dodrženy předem stanovené intervaly, tzn. olej je vyměněn předčasně, přichází firma o značné finanční prostředky (olejová náplň nebyla plnohodnotně využita). Na druhou stranu pokud je olej upotřeben a vyměněn až po jeho doporučené expiraci, podnik sice ušetří, ale riskuje vážné opotřebení stroje či celkovou havárii. Proto se v dnešní době stále častěji podniky obracejí na tribotechnická zařízení, která analyzují (pomocí tribodiagnostických metod) olejové náplně v daném stroji a poskytují informace o optimální době pro výměnu.

Tribodiagnostika je optimálním nástrojem, který dokáže pomocí rychlých standartních metod nebo složitějších metod prováděných v laboratořích určit vhodnou dobu pro výměnu provozní kapaliny. Sledováním množství parametru dokáže předem diagnostikovat blížící se nebezpečí a upozornit obsluhu daného strojního zařízení. Tím dochází ke snížení neplánovaných odstávek. Vhodným zavedením tribodiagnostiky do pracovního cyklu podniku dochází ke značným finančním úsporám (neplánované odstávky, zhoršení kvality výroby, prostředky na likvidaci škod po havárii).

V teoretické části diplomové práce jsem popsal základní vlastnosti motorových olejů včetně jejich klasifikace. Zhodnotil jsem způsoby jejich znečišťování a sepsal parametry, které se využívají k jejich sledování. Rovněž zde byly uvedeny vhodné tribodiagnostické metody, které se dají při analýze motorových olejů využívat.

V praktické části jsou popsány tři základní tribodiagnostické metody (měření bodu vzplanutí, viskozity a infračervená spektrometrie), se kterými jsem se setkal a měřil ve společnosti ESSOS s.r.o.

Hlavním cílem této diplomové práce je zhodnocení využití infračervené spektrometrie ke sledování degradace motorového oleje a posouzení možnosti využití chemometrického software TQ Analyst pro sestavení kalibrací pro normované metody analýzy (viskozita při 40°C, viskozita při 100°C, bod vzplanutí).

2 Motorové oleje

Motorové oleje jsou skupinou olejů používaných jako maziva např. ve spalovacích motorech vozidel. Neplní však pouze funkci mazání, jsou schopny také plnit funkci chladicí, kdy olej odvádí teplo vzniklé v důsledku tření. Rovněž odplavují nečistoty vznikající v důsledku opotřebení motoru a také jsou schopny plnit těsnící funkci a chránit určité části mechanismu před korozí. [1]

2.1 Rozdělení motorových olejů

Motorové oleje podle způsobu výroby dělíme na:

Ropné oleje

Ropné oleje, které jsou označovány též jako minerální oleje, jsou získávány jako destilační produkt z ropy. Surová ropa se rozdestiluje na jednotlivé frakce a poté se vhodná frakce pro výrobu oleje upraví metodou rafinace (odstranění nestabilních látek). Dostaneme rafinát, který se odparafínuje, dočistí a přefiltruje od nečistot. Tímto způsobem je získáván základní olej, který je připraven pro další úpravy.

Syntetické oleje

Nespornou výhodou u syntetických olejů je fakt, že při výrobě jsme schopni docílit toho, aby měl olej pouze ty složky, které jsou nezbytně nutné a vhodné. Oproti ropným olejům neobsahují látky, jejichž přítomnost zhoršuje vlastnosti a kvalitu motorového oleje.

Olej se získává syntézou uhlovodíků. Dostaneme jej vhodnou úpravou chemické sloučeniny, jako jsou např. polyolefiny, polyglykoly, estery organických kyselin a alkoholů, atd. Tyto látky mají vlastností podobné ropným mazivům. Ve srovnání s ropnými oleji mají vyšší maznost, odolnost vůči vysokým teplotám, lepší tekutost při nižších teplotách a vyšší viskózní index.

Polosyntetické oleje

Někdy nazývané jako syntetické směsi. Tento druh motorového oleje vznikne tak, že se do minerálního základu přidává syntetický olej o určitém složení, přičemž obsah syntetické složky v oleji nesmí být nižší než 20 % objemu. Velmi kvalitní polosyntetické oleje obsahují až 65 % syntetického oleje.

Vyrobený základ se dále obohatí aditivem pro dosažení lepších vlastností. Dá se říci, že polosyntetické oleje se řadí svými parametry mezi minerální a syntetické oleje. Jejich kvalita není sice stejná, jako u syntetických olejů, jsou však kvalitativně na vyšší úrovni než minerální oleje a jejich životnost je také vyšší. Díky novým technologiím používaným při výrobě olejů se tento jev eliminoval a kvalita olejů od různých výrobců se téměř srovnala. V dnešní době už nenalezneme čisté minerální motorové oleje, ale oleje na bázi minerální, vyráběny na požadované parametry.

Dle chemické struktury se syntetické báze (základové oleje) dělí na, tzv. **PAO** (oleje vyrobené na základě směsi polyalfaolefinového základového oleje) a **syntetické estery**. Jako syntetické motorové oleje jsou v současné době označovány jen dva typy olejů. Oleje, které jsou založené na skutečně syntetických základech (PAO a estery) a oleje na minerální bázi zušlechtěné technologií VHVI (z angl. Very High Viskosity Index), díky které se docílí vysokých hodnot viskozity. [2]

2.2 Aditiva využívána u motorových olejů

Aditiva jsou ve své podstatě chemické přísady zlepšující vlastnosti olejů. Přidávají se do základového oleje v předem stanoveném množství, které si určuje výrobce. Druhy aditiv a jejich množství jsou závislé na použití daného oleje. Při užití více přísad je třeba dbát na to, aby se jednotlivé složky neovlivňovaly. Obsah aditiv v motorovém oleji se pohybuje v rozmezí od 1 do 25 %. Množství použitých aditiv stanovují výrobci. Většina výrobců olejů si vlastní aditiva nevyrábí, ale kupují si aditiva ve formě balíčků od aditivářských firem. [3]

Rozdělení dle chemické struktury aditiv

Polární - Velké množství aditiv jsou takzvaně povrchově aktivní polární látky. Jsou to chemické látky s nesymetrickými molekulami, díky nimž se na jejich koncích vytváří elektrické náboje. Tyto náboje přitahují molekuly k povrchům. Polární aditiva utvoří na povrchu tenký film, který v závislosti na chemickém složení aditiva zvyšuje odolnost vůči korozi, usazování nečistot, poškozování pod vysokým tlakem apod. [2]

Nepolární - Nepolární aditiva nejsou povrchově aktivní. Nejsou přitahována k povrchům, ale jsou rozptýlena rovnoměrně v celém objemu motorového oleje. Tato aditiva jsou vhodná zejména proto, že: upravují viskozitu maziva, dokáží snížit bod tuhnutí maziva, ochraňují gumová těsnění, apod. [2]

Dle vlastnosti, kterou přísady ovlivňují, rozeznáváme aditiva:

I. Aditiva k ochraně povrchu

Zde řadíme antikorozi aditiva, detergenty, třecí přísady, disperzanty.

Detergenty - přísady odstraňující produkty stárnutí oleje. Neutralizují kyselé produkty a hoření. Zabraňují tvorbě vysokoteplotních usazenin, které zapříčiňují vznik netěsností.

Disperzanty - zabraňují vytváření nečistot (kalů), které by mohly způsobit přerušení cirkulace oleje v mazacím okruhu. Jsou také schopny stejně jako detergenty neutralizovat kyselé produkty spalování. Vlivem disperazntu se nečistoty v oleji rozloží rovnoměrně v celém objemu motorového oleje.

Aditiva zvyšující ochranu vůči vysokému tlaku a opotřebení - aditiva pomocí chemické reakce vytvoří na povrchu kovu vrstvu a tím zabrání vzájemnému styku kovu na kov. Chrání před opotřebením kovové části při zatížení pod vysokým tlakem.

Aditiva zlepšující ochranu vůči korozi - aditiva vytvářejí na povrchu kovu tenký film a tím účinně zabraňují tvorbě koroze.

II. Aditiva zlepšující jakost oleje

Zde zařazujeme modifikátory upravující viskozitu, bod tuhnutí a chránící elastomery.

Aditiva ke zlepšení viskozity - také nazývané **modifikátory viskozity**. Viskozita se mění s teplotou a s použitím těchto aditiv dosáhneme rozšíření teplotního rozsahu, ve kterém může olej plnit svou funkci. Díky těmto přísadám se dá stejný olej použít v létě i v zimě.

Snižovače bodu tuhnutí - rovněž nazývány jako depresanty. Tato aditiva v oleji snižují shlukování parafinů za nízkých teplot. Při shlukování parafinů dochází k navýšení hustoty oleje. Zvýšená hustota a nekonzistentnost způsobují zhoršení mazacích vlastností.

Chránící elastomery - tyto přísady přispívají ke snížení stárnutí pryžových a umělohmotných částí. Jde o součásti, které zamezují úniku nebo chemické degradaci elastomerů nacházejících se v pryžových a plastových součástech. Díky elastomerům jsou pryžové a plastové součásti stále elastické.

III. Aditiva sloužící k ochraně oleje

Přísady, které přispívají ke zpomalení stárnutí olejů, látky proti pění oleje a deaktivátory kovů.

Ochrana proti stárnutí - přísady, které snižují chemickou degradaci maziva, ke kterému dochází zejména za vyšších teplot. Zamezují vzniku chemických sloučenin, které přispívají ke zkrácení života maziva. Vlivem degradace dochází ke ztmavnutí oleje a zvýšení jeho viskozity.

Přísady snižující pěnivost - výrazně zrychlují odstranění vzniklé pěny, tím účinně zvyšují mazání a snižují stárnutí. Jsou to látky, které jsou založeny na bázi silikonu. K vytvoření pěny dochází vlivem intenzivního promíslení oleje se vzduchem. Způsobuje stárnutí a vyšší stlačitelnost oleje.

Deaktivátory kovů - přísady zabraňující chemickým reakcím, které probíhají na površích miniaturních kovových částech nacházejících se v mazivu (vznikají v důsledku tření kovu na kov). Deaktivátory vytvoří tenký film kolem kovových částech a tím účinně zabrání stárnutí maziva.

2.3 Klasifikace motorových olejů

V této podkapitole bych se chtěl krátce zmínit o klasifikaci motorových olejů. Motorový olej je charakterizován řadou parametrů a pro výběr optimálního oleje z hlediska konečného uživatele jsou důležité dvě základní specifikace motorových olejů, a to *viskozitní* a *výkonnostní*. [3]

2.3.1 Klasifikace viskozitní

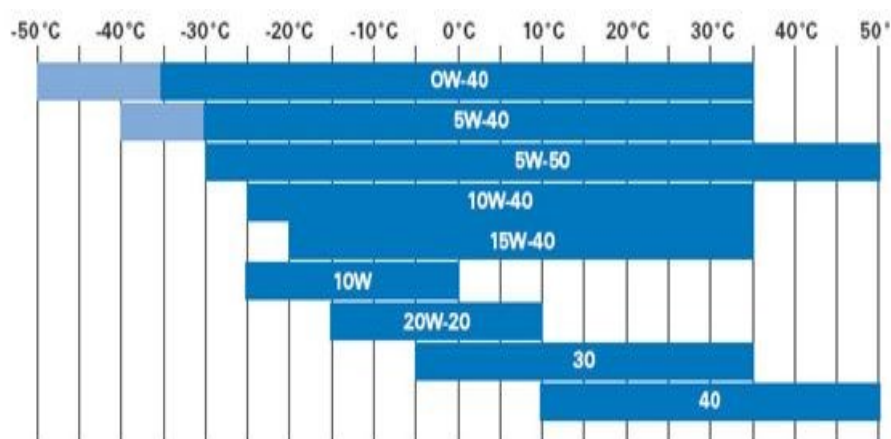
Viskozita je jednou z nejdůležitějších hodnot, která charakterizuje motorový olej. Při změně okolních podmínek dochází také ke změně viskozity (viskozita se mění se změnou teploty). Tuto závislost nám popisuje viskozitní index. Čím větší je hodnota viskozitního indexu, tím méně se mění viskozita při změnách teploty v motoru.

Podle společnosti amerických inženýrů (Society of Automotive Engineers, USA) byly oleje rozděleny do jednotlivých viskozitních tříd **SAE**. Norma se skládá z 6 zimních tříd značených písmenem **W** a příslušným číslem (0W, 5W, 10W, 15W, 20W, 25W) a z 5 letních tříd značených samostatným číslem (20, 30, 40, 50, 60). [2]

Tabulka 1 - Viskozitní klasifikace SAE J300 [5]

	Viskozitní třída SAE	Nízké teploty		Vysoké teploty		
		Maximální dynamická viskozita v CCS při teplotě	Viskozita při mezí čerpatelnosti	Kinematická viskozita při 100 °C (mm²/s)		Dynamická viskozita při 150 °C a smykovém napětí 10 ⁶ s ⁻¹
		mPa. s při °C	mPa. s při °C	min.	max.	mPa. s
Zimní třídy	0W	6 200 při -35	60 000 při -40	3,8		
	5W	6 600 při -30	60 000 při -35	3,8		
	10W	7 000 při -25	60 000 při -30	4,1		
	15W	7 000 při -20	60 000 při -25	5,6		
	20W	9 500 při -15	60 000 při -20	5,6		
	25W	13 000 při -10	60 000 při -15	9,3		
Letní třídy	20			5,6	<9,3	2,6
	30			9,3	<12,5	2,9
	40			12,5	<16,3	2,9 (0W-40,5W-40,10W-40)
	40			12,5	<16,3	3,7 (15W-40,20W-40,25W-40,40)
	50			16,3	<21,9	3,7
	60			21,9	<26,1	3,7

Zatím co zimní třída určuje tzv. „startovatelnost“ motoru v nízkých teplotách (číslo označuje, jak nízká může být teplota okolí při zachování tekutosti oleje). Naopak letní třída označuje dostatečnou viskozitu oleje za vysokých letních teplot (větší číslo nám dovoluje použití oleje za vyšších teplot).



Obrázek 1 - viskozitní třídy motorových olejů SAE v závislosti na teplotě [5]

2.3.2 Klasifikace výkonnostní

Pro výkonnostní klasifikaci motorových olejů se používají tyto druhy norem:

API (American Petroleum Institute, USA)

ACEA (Association des Constructeurs Européens d'Automobile, EU)

Tyto klasifikace umožňují použití konkrétního typu oleje v daném vozidle s předem stanoveným výměnným intervalem.

I. Norma API

Tato norma dělí motorové oleje dle typu motoru (S - benzínové, C - naftové) a dle výkonnostní úrovně daného typu oleje. K vyjádření výkonnostní hodnoty se používají písmenka v sestupném abecedním pořadí. Čím je písmeno dále v abecedě, tím by měl být olej kvalitnější. Tato norma se však s evropskou rozchází zejména u naftových motorů (kvůli obsahu popela) [2]

Norma se dělí na tři skupiny podle označených písmen:

S - motorové oleje do čtyřdobých benzínových motorů (starší třídy SA, SB, SC, SD, SE, SF, SG, SH a současné třídy SJ, SL, SM)

C - motorové oleje do čtyřdobých vznětových motorů (starší třídy CA, CB, CC, CD, CD-II, CE a nynější třídy CF, CD-2, CF-4, CG-4, CH-4, CI-4)

T - označení pro motorové oleje užívané u dvoudobých motorů (TA, TB, TC, TD)



Obrázek 2 - motorový olej pro dvoudobé motory (minerální) [6]

II. Norma ACEA

Norma ACEA vznikla v reakci na to, že specifikace API zcela nevyhovují evropským typům motorů, které se konstrukčně liší od amerických motorů. Jedná se o evropskou normu, která dělí motorové oleje do tří skupin:

A - Benzínové motory

B - Dieselové motory osobních automobilů, dodávek a lehkých užitkových vozidel

E - Dieselové motory těžkých užitkových vozidel

C - Zážehové a vznětové motory osazené částicovými filtry

Výkonnostní stupeň je udáván číslem. V dnešní době nepoužívanější výkonnostní třídy ACEA jsou uvedeny v příloze č. **I**.

III. Normy výrobců automobilů

Některé požadavky, které výrobci vyžadují od motorových olejů a nejsou uvedeny v předešlé klasifikaci, jsou zahrnuty v normách výrobců motorů. Nejznámější normy jsou uvedeny v příloze č. **II**.

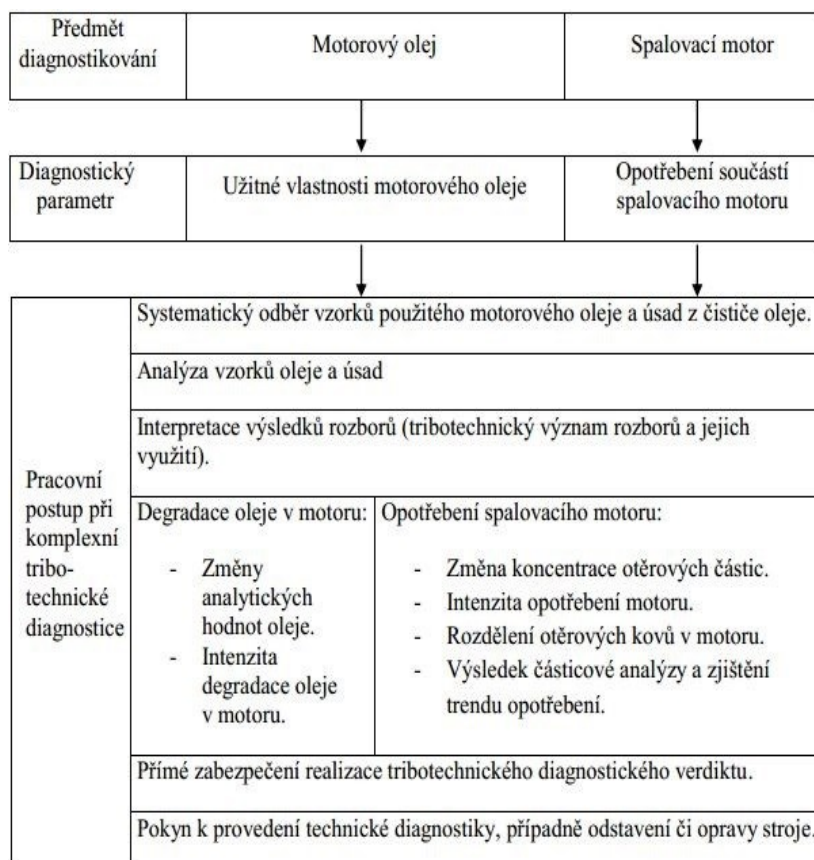
3 Využití tribodiagnostických metod pro analýzu motorových olejů

Tribotechnická diagnostika je jedním z mnoha účelových nástrojů technické diagnostiky sloužící ke zjištění technického stavu stroje. Tribodiagnostika (TD) je bezdemontážní metoda prováděná na odebraném vzorku oleje. Pomocí TD dokážeme nejen zjistit technický stav stroje s předstihem, a tím předejít havárii či nuceným odstávkám, ale také můžeme detekovat místo i příčinu poškození. Dochází tedy ke zvýšení provozní spolehlivosti a životnosti motoru. Využívání metod tribotechnické diagnostiky sebou nese značné snížení nákladů, tedy finanční úspory. [4]

Tribotechnické metody využívají mazacího média jakožto diagnostického parametru, který nese komplexní informace o dějích a míře opotřebení ve strojích a mechanismech. K objektivnímu posouzení stavu motorového oleje je vhodné sledovat nejen množství cizích částic v oleji, ale také samotnou degradaci oleje během jeho využívání.

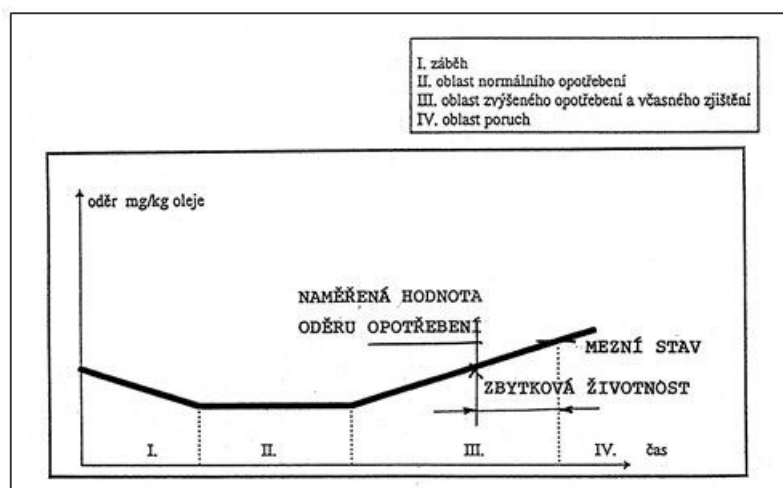
Tribodiagnostika se tedy zabývá dvěma hlavními úkoly:

- I.** Sledování stavu opotřebení jednotlivých strojů a zařízení.
- II.** Sledování kvality a degradace (znehodnocení) samotného maziva.

Tabulka 2 - Schéma činnosti tribotechnické diagnostiky [4]


Sledování stavu opotřebení jednotlivých strojních zařízení a mechanismů, respektive třecích uzlu strojního zařízení se provádí pomocí stanovení obsahu otěrových kovů v mazivech. Důležitý je hlavně trend naměřených hodnot. Vlivem proudícího oleje a práce stroje v soustavě dochází ke strhávání nepatrného množství otěrových částic kovů, které v oleji zůstávají ve formě suspenze. Zvyšováním koncentrace otěrových částic dochází k nárůstu opotřebení. Analýzou a vyhodnocením množství, velikosti a tvaru těchto částic dostaneme informace nejen o druhu a opotřebení jednotlivých třecích uzlů, ale mnohdy nalezneme i místo poškození.

Díky degradační formě vzniku poruch jsme schopni určit neboli prognózovat tzv. zbytkovou životnost (čas do nutné opravy). Jako diagnostický parametr využíváme počet a velikost otěrových částic v závislosti na čase (Vanova křivka, viz obr. č. 3).



Obrázek 3 - Vanova křivka [8]

Sledování degradace samotného maziva jsme schopni určit životnost maziva pomocí stupně jeho znehodnocení. Velikost jeho znehodnocení provádíme měřením parametrů maziva jako např. viskozita, bod vzplanutí, kyselost oleje, atd. Pomocí stanovení životnosti maziv jsme schopni určit optimální intervaly k jeho výměně. Tribodiagnostika degradace oleje umožňuje:

- Stanovení jakostí čistých maziv při vstupní kontrole.
- Zjištění stavu opotřebovaného maziva během provozu a jeho následnou další použitelnost.
- Hospodárnost s použitými mazivy díky optimálním výměnám.

Stárnutí (degradace) oleje je běžným jevem. Souvisí zejména s reakcí maziva se vzdušným kyslíkem. Velikost a rychlost změn jsou u každého oleje jiné. Závisí na:

- chemickém složení maziva,
- teplotě (znatelný rozklad 250-300°C),
- obsahu látek zpomalujících či urychlujících stárnutí,
- oblasti použití.

3.1 Základní rozdělení metod tribodiagnostiky

Jak již zde bylo zmíněno tribodiagnostika se zabývá dvěma hlavními úkoly, a to sledováním opotřebování strojů a sledováním degradace samotného maziva. Podle tohoto rozdělení se dají rozdělit i základní tribodiagnostické metody.

3.2 Metody pro hodnocení opotřebení strojních zařízení

Tyto metody se dají rozdělit do dvou základních skupin:

A. Metody pro stanovení koncentrace otěrových kovů

Jedná se o zkušební metody, které jsou značně složité a musí je provádět pouze odborně vyškolený personál. Tyto metody se provádí v laboratořích pro dosažení co nejpresnějších výsledků a vyhodnocení.

3.2.1 Atomová spektrofotometrie absorpční

Principem metody je měření zeslabení paprsku při průchodu analytickým prostředím. Každý prvek je schopný absorbovat světlo téže vlnové délky, které emituje (Kirchhoffův zákon). Pro vyhodnocení atomových spekter je vzorek potřebné převést do plynného stavu (plamenem nebo odpařováním vzorku z vyhřívané podložky). Metoda stanovuje přítomnost vybraných kovů především železa, olova, mědi, hliníku a zinku. [9]

3.2.2 Atomová spektrofotometrie emisní

Metoda pro kvalitativní a kvantitativní hodnocení zkoumaného vzoru z jeho spektra. Principem je dodání energie atomům analyzovaného vzorku a následné pozorování výsledného spektra. [9]

3.2.3 Ferografie

Metoda, která hodnotí množství částic v oleji a také zkoumá jejich velikost a tvar. Princip analýzy je založen na magnetickém poli, které odděluje kovové a nekovové částice z upotřebeného oleje. Vzorek se lije po nakloněném sklíčku, pod nímž je umístěn silný magnet, na sklíčku zůstávají částice podle velikosti a tvaru. Vyhodnocení se provádí pomocí mikrometru. [9]

3.2.4 Polarografie

Metoda fungující na principu elektrolýzy. Zjišťování závislosti proudu na napětí. Výstupem je polarografická vlna, ze které zjistíme přítomnost daného otěrového prvku. Tato metoda se dnes již v praxi téměř nevyskytuje. [9]

3.2.5 Metoda RAMO

Principem této metody je selektivní kvantitativní extrakce otěrových částic kovů z opotřebeného oleje do vodní lázně a jejich následné vizuální fotometrické stanovení. Způsob stanovení olova, mědi, hliníku a železa v oleji. Jde o směs chemikálií, ze kterých

jsou pro každý kov stanoveny porovnávací vzorky mající různé barvy pro různou koncentraci kovů. [9]

3.2.6 Infračervená spektrometrie

Pro potřeby této diplomové práce bude princip této metody popsán v samostatné kapitole.

B. Metody pro hodnocení morfologie a distribučního rozdělení částic kovů

3.2.7 Částicová analýza (ferografie)

Je diagnostická metoda umožňující hodnocení velikosti a tvaru částic, zároveň umožňuje tato metoda indikovat a lokalizovat poruchu ještě před vnějšími projevy. Principem je separace magnetických a paramagnetických otěrových částic ze vzorku oleje na skleněné podložce nebo v precipitační trubici umístěné v silném magnetickém poli. Metoda vychází z poznatků, že každá tribologická jednotka produkuje při daném režimu částice určitého tvaru a velikosti. [9]

3.3 Metody a postupy sledování kvality motorových olejů

U těchto metod se provádí fyzikálně chemické hodnocení parametrů maziva. V tabulce č. 2 jsou uvedeny doporučené hodnoty, které vycházejí z dlouholetých zkušeností. Uvedené hodnoty však slouží pouze jako orientační. Nelze je brát dogmaticky pro veškeré oleje. [13]

Tabulka 3 - Doporučené hodnoty pro motorové oleje [13]

	Benzinové motory	Naftové motory
Viskozita - zvýšení - snížení	max. o 20 % max. o 15 %	max. 25 % max. 20 %
Obsah paliva	max. 5 %	max. 5 % menší motory max. 7 % velké motory
Bod vzplanutí	min. 140 ^o C	min. 200 ^o C menší motory min 170 ^o C velké motory
Karbonizační zbytek (CCS)	max. 4 % hm.	max. 4% hm.
Látky nerozp. V HEO	max. 1,5 % hm.	max. 2,5 % hm.
Obsah vody	max. 0,2 % hm.	max. 0,2 % hm.
Obsah glykolu	negativní	negativní
TBN	min. 3 mg KOH/g	min. 2,5 mg KOH/g
Kapková zkouška		

Zbytkové prvky :	Fe	max. 100 ppm	max. 100 ppm
	Al	max. 40 ppm	max. 40 ppm
	Cu	max. 40 ppm	max. 40 ppm
	Pb	max. 40 ppm	max. 40 ppm
		(pro bezolov. benzin)	
	Si	max. 20 ppm	max. 20 ppm

3.3.1 Viskozita

Jedním ze základních parametrů oleje je jeho viskozita (míra vnitřního tření). Při činnosti motoru dochází ke změnám tlaku a teploty a je žádoucí, aby se viskozita měnila co nejméně. Při stárnutí oleje dochází postupem času ke zvyšování viskozity vlivem drobných nečistot, které nejsou filtry schopny zachytit. K poklesu také dochází vlivem oxidačních produktů nebo vody v oleji vytvářející emulzi. Ovšem viskozita může postupem času také klesat zejména vlivem průniku paliva do olejové náplně případně degradací aditiv. [7]

Důsledek nízké viskozity:

- nadměrné opotřebení
- může dojít k zadření třecích ploch
- dochází k meznímu až suchému tření

Důsledek vysoké viskozity: - zapříčiňuje ztráty energie vlivem vysokého koeficientu tření

A. Metody pro měření viskozity

Měření se provádí za pomoci viskozimetru, který měří dobu průtoku stálého množství oleje kalibrovanou tryskou o známé teplotě. Základními údaji jsou čas a teplota oleje. Hodnota je orientační a odečítá se z grafu.

Druhy viskozimetrů:

- kapilární viskozimetry
- průtokové viskozimetry
- rotační viskozimetry
- viskozimetr s padající kuličkou

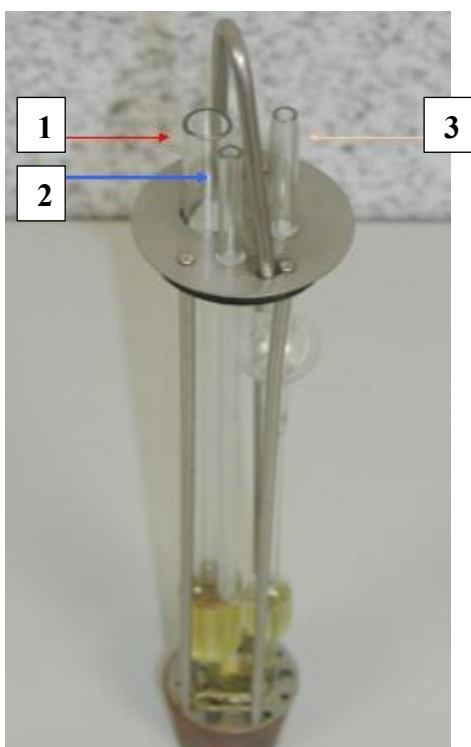
Při laboratorních zkouškách ve společnosti ESOS s.r.o. jsem se setkal s viskozimetrem typu Ubbelohde - ČSN EN ISO 3104 (stanovení kinematické viskozity). Z toho důvodu popíši princip a postup u měření.

B. Princip

Viskozimetr typu Ubbelohde je kapilární viskozimetr. Měříme dobu, za kterou vyteče určený objem kapaliny. Konstantu viskozimetru zjistíme měřením kapaliny o známé viskozitě. Kinematickou viskozitu vypočteme z rovnice (3.1).

$$v = A \cdot t \quad (3.1)$$

Kapalina při měření vytéká z nádoby B (daný objem je na ní vyznačen dvěma ryskami) kapilárou K. Kapilára ústí do nádoby D, která je spojena trubicí 3 s okolím, takže kapalina vytéká proti konstantnímu, tj. atmosférickému tlaku. Kapalina pomalu stéká po stěnách nádoby D. Povrch kapaliny je v horní části viskozimetru, takže se eliminuje vliv povrchového napětí na dobu výtoku. Vhodný viskozimetr vybereme podle doby výtoku kapaliny, která by měla být v rozmezí od **200** do **1000** s. Na každém viskozimetru je uvedena jeho konstanta. Ve zkušebním listu je uvedena mj. i kapalina, která byla použita k jeho **justování**, tj. ke stanovení konstanty. Před každou sadou měření je třeba si konstantu ověřit, neboť sebemenší nečistota v kapiláře má značný vliv na dobu výtoku kapaliny.



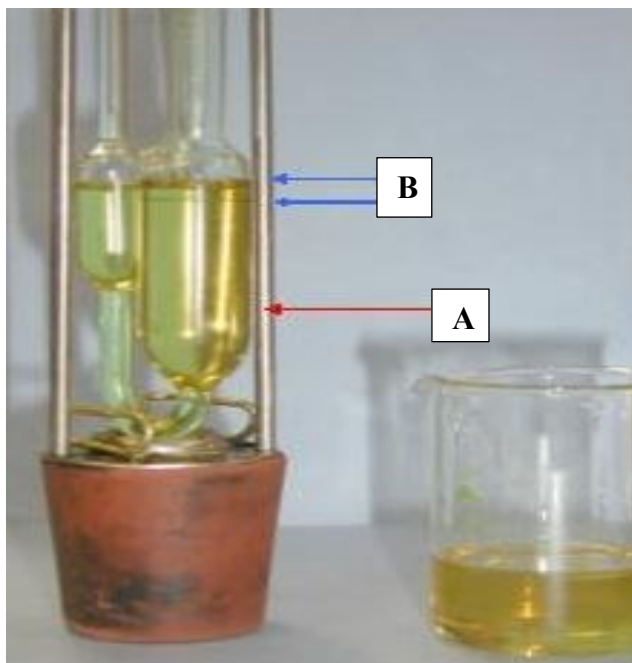
Obr. 4 - Viskozimetr typu Ubbelohde

1 - trubice č. 1, **2** - trubice č. 2, **3** - trubice č. 3

C. Pracovní postup

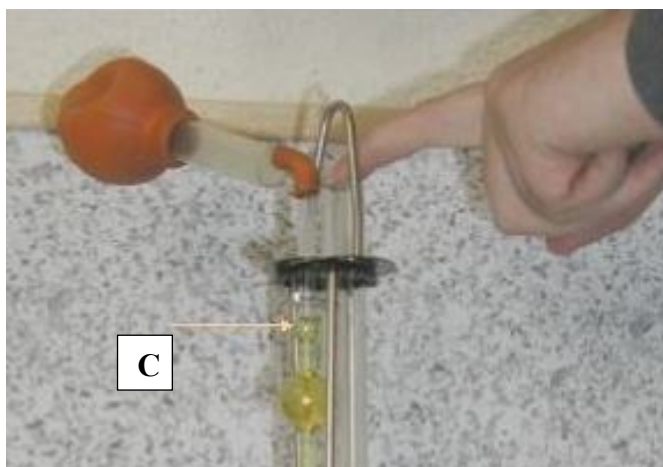
- Nejdříve vzorek zkoušeného oleje zahřejeme ve vodní lázni na 40°C (zahřívání probíhá po dobu 20 min.), poté jej důkladně promícháme přímo ve vzorkovnici na třepačce. Zkoušený olej nalijeme do připravené a suché kádinky a z ní naléváme do trubice 1 ústící do nádoby A viskozimetru.

- Viskozimetr naplníme olejem tak, aby hladina v nádobce A (obr. č. 5) ležela mezi dvěma na ní vyznačenými ryskami (obr. č. 5 - B). Pak jej upevníme do kovové závěsné klece.



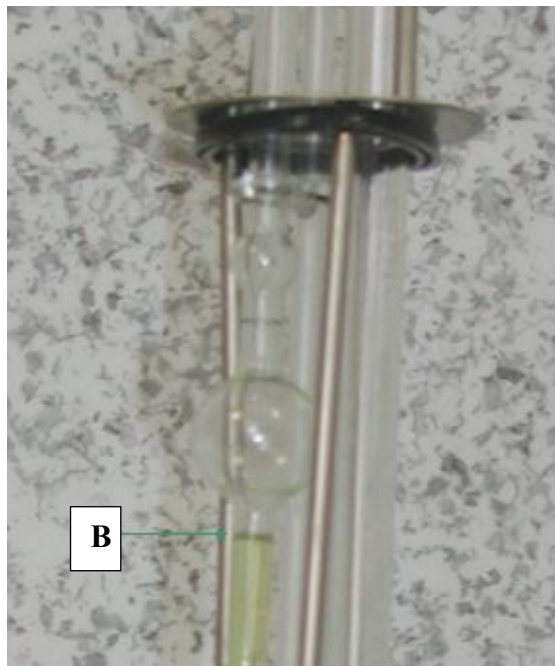
Obr. 5 - Popis viskozimetru

- Pak se nasadí na trubici 2 hadička s trubičkou, uzavře se prstem trubice 3 a nasaje se kapalina až do nádoby C.



Obr. 6 - Popis viskozimetru

- Poté odstraníme trubičku a spustíme stopky pro měření času. Zastavíme je, až se meniskus dotkne dolní rysky pod nádobkou B.



Obr. 7 - Popis viskozimetru

- Měření provádíme **dvakrát** a rozdíl výsledků nesmí být větší než $\pm 0,5\%$. Ihned po měření olej vylijeme a viskozimetr vypláchneme technickým benzínem a dáme sušit.

3.3.2 Bod vzplanutí

Motorové oleje se vyznačují malou tenzí par, malou odparností a vyššími teplotami varu, teplotami vzplanutí a teplotou hoření. [8]

Bod vzplanutí je velmi důležitým sledovaným parametrem z hlediska upotřebených olejových náplní. Dává nám základní informaci o množství hořlavých a zředujících látek v oleji. Na charakteru bodu vzplanutí se projeví jak obsah paliva, tak i obsah vody. U motorových olejů bývá bod vzplanutí v rozmezí 190 - 235°C

Cituji: „**Bod vzplanutí je nejnižší teplota, při které zahříváním v předepsaném přístroji za podmínek zkoušky přechází z oleje do ovzduší nad hladinou oleje již tolik par, že vzniklá směs přiblížením plaménku vzplane a opět zhasne.**“, konec citace. [HELEBRANT, František; ZIGLER Jiří; MARASOVÁ Daniela: *Technická diagnostika a spolehlivost*. 1.vyd. Ostrava: VŠB - Technická univerzita ostrava, 2001, 155 s.ISBN 80-707-8883-6.]

A. Metody ke stanovení bodu vzplanutí

Je několik metod pro stanovení bodu vzplanutí:

- V otevřeném kelímku

- Dle Clevelanda ČSN EN ISO 2592
- Dle Markussona ČSN 65 6244 (pro bod vzplanutí $>50^{\circ}\text{C}$)

- V uzavřeném kelímku

- dle Abela - Penskyho ČSN 65 6065 (pro bod vzplanutí $-30 \div +65^{\circ}\text{C}$)
- dle Penskyho - Martense ČSN EN 22719 (pro bod vzplanutí $>65^{\circ}\text{C}$)

Z nichž nejpoužívanější je metoda v otevřeném kelímku dle Clevelanda. Podstatou zkoušky je zahřívání zkušebního vzorku oleje, ke kterému se přikládá plamének. Za bod vzplanutí se bere teplota, při které dojde k vzplanutí v jakémkoliv místě kelímku. V dnešní době jsou používány plně automatické přístroje, do kterých se vloží vzorek a na displeji se zobrazí výsledný bod vzplanutí (snížení ovlivnění výsledku vlivem okolí).



Obr. 8 Automatický přístroj pro měření bodu vzplanutí CLEVELAND [10]

Ve společnosti ESOS s.r.o. jsem se setkal s metodou dle CLEVELANDA v otevřeném kelímku. Tuto metodu proto popíši podrobněji.

B. Princip zkoušky

Zkušební vzorek se nalije do určité hladiny (definováno ryskou) zkušebního kelímku. Na počátku se teplota zkoušeného vzorku zvyšuje rychle a potom se zvyšuje pomalu konstantní rychlostí až do dosažení bodu vzplanutí. Při zkušebních teplotách se přejíždí nad kelímkem malým plaménkem. U nejnižší teploty, při které zkušební plamének způsobí

vzplanutí nahromaděných par nad hladinou zkoušeného vzorku, se považuje za bod vzplanutí při atmosférickém tlaku okolí. Tento bod vzplanutí se za použití rovnice přepočítá na standardní tlak. Po zaokrouhlení vypočtené hodnoty se celé číslo ve stupních Celsia uvádí jako výsledný bod vzplanutí.

C. Pracovní pomůcky

- přístroj podle Clevelanda
- zkušební kelímek
- kryt kelímku s rukojetí
- pravítko
- stopky
- zapalovač
- kleště na kelímek

D. Pracovní postup

- Zkušební kelímek se naplní zkušebním vzorkem po rysku a umístí se na zahřívací plochu přístroje.
- Teploměr umístíme tak, aby byl umístěn mezi středem kelímku a jeho stěnou. Měl by být minimálně 6 mm nade dnem kelímku (spustíme na dno, a poté odměříme pravítkem).
- Zapálí se zkušební plynový hořák. Velikost plamene regulujeme na průměr cca 4 mm
- Na přístroji nastavíme intenzitu ohřevu kelímku.
- Intenzita ohřevu se nastavuje tak, aby se teplota zkušební vzorku zvyšovala nejprve rychle. Když je dosažena teplota cca 56°C pod očekávaným bodem vzplanutí, intenzita ohřevu se sníží tak, aby rychlost nárůstu teploty byla 5°C/min až 6°C/min. Tato rychlost nárůstu teploty se udržuje až do vzplanutí vzorku.
- Poté začneme s aplikací plamene nad zkušebním vzorkem.

- Zkušebním plaménkem se pohybujeme plynule v jednom směru přes střed zkušebního kelímku po dobu cca 1 vteřiny, poté se vracíme opačným směrem.
- Při vzplanutí nahromaděných par nad zkušebním vzorkem se zaznamená aktuální teplota vzorku (odečtením teploty na teploměru).
- Musíme dávat pozor, abychom nezaměnili vzplanutí za hoření (směs par vzplane a ustáleně hoří). Pokud dojde k hoření, kelímek se musí co nejrychleji zakrýt krytem, který necháme na kelímku, dokud plamen neuhasne.
- Po ukončení zkoušky se zastaví plynový hořák a ohřev kelímku na přístroji. Kleštěmi uchopíme kelímek a po vychladnutí jej vyléváme do určené nádoby.
- Vychladlý kelímek neumýváme, ale očistíme papírovým ubrouskem.
- Než začneme s dalším stanovením, necháme přístroj cca 10 min. vychladnout. Kelímek musí být vychlazen na teplotu nejméně o 56°C nižší, než je očekávaný bod vzplanutí.
- Správnost naměřené hodnoty musí být potvrzena opakovaným měřením a naměřené hodnoty se nesmí lišit o více než 2°C. Pro výpočet se použije průměr obou hodnot jako hodnota T_0 .

Výpočet bodu vzplanutí

Bod vzplanutí vztažený na standardní podmínky se vypočítá pomocí rovnice (3.2).

$$T_c = T_o + 0,25 \cdot (101,3 - p) \quad (3.2)$$

T_c – je bod vzplanutí korigovaný na standardní atmosférický tlak 101,3 kPa

T_o – je bod vzplanutí při atmosférickém tlaku okolí v °C

p – je atmosférický tlak okolí v kPa

Bod vzplanutí se uvádí v °C zaokrouhlený na celé číslo.



Obr. 9 - Přístroj pro měření bodu vzplanutí používaný ve společnosti ESOS

1- Přístroj dle CLEVELANDA, 2 - Teploměr, 3 - Zkušební plamen

3.3.3 Obsah vody

Přítomnost vody způsobuje znehodnocení kvality oleje. Dochází k ovlivnění rozpustnosti některých aditiv, urychluje tvorbu oxidačních produktů a tvorbu kalů. Zároveň ovlivňuje mazací schopnost a v krajním případě může dojít až k zadření motoru. [7]

A. Metody pro stanovení obsahu vody

Rychlá metoda ke zjištění obsahu vody v oleji je tzv. **prskací zkouška**. Malé množství oleje se kápne na rozpálenou podložku. Pokud je v oleji voda dá se zřetelně slyšet praskání, případně se v oleji mohou vytvářet bublinky. K rychlým metodám se řadí i **vizuální posouzení** protřepaného vzorku oleje (zda se v něm nevytváří kal). Tuto metodu však musí provádět zkušený tribodiagnostik. [13]

Pro přesné stanovení obsahu vody jsou používány zkoušky:

Destilace s rozpouštědlem (např. xylen) dle ČSN 65 6062

Coulometrická zkouška (nejpřesnější) dle Karla Fishera ČSN 65 0330

3.3.4 Kyselost oleje (TAN)

(Total Acid Number) Během provozu motoru dochází vlivem průniku spalín či oxidací k nárůstu kyselosti oleje. Kyselost se díky aditivům po určitou dobu daří eliminovat, jejich nárůst tedy signalizuje vyčerpání aditiv. Vysoká hodnota kyselosti způsobuje korozi součástí motoru, tvorbu povlaků a úsad. [7]

A. Metody ke stanovení čísla kyselosti oleje

Používají se dvě základní metody:

- **metoda titrace na barevný indikátor** dle ČSN ISO 6618 (ČSN 65 6070)
- **rychlometoda** (určuje, zda číslo překročilo nebo nepřekročilo předem zvolenou hodnotu)

Ke stanovení TAN a TBN olejů se dá využít také **infračervené spektrometrie**.

3.3.5 Celkové číslo alkality (TBN)

(Total Base Number, TBN) Vyjadřuje tzv. alkalickou rezervu oleje. Čím větší je hodnota TBN, tím déle dokáže olej kyselé látky neutralizovat. Alkalická rezerva chrání motor před korozi. [7]

Během provozu olejové náplně dochází k nárůstu TAN a zároveň k poklesu TBN. Je tedy důležité, aby hodnota kyselosti byla během provozu nižší než hodnota alkality oleje.

3.3.6 Conradsonův karbonizační zbytek

Conradsonův karbonizační zbytek (CCT) definuje náchylnost k tvorbě uhlíkatých zbytků. Druh použitého oleje a jeho složení ovlivňuje velikost zbytku. Vyšší hodnota CCT při provozu oleje se projeví zvýšením uhlíkatých úsad [8]

Cituji: „**Karbonizační zbytek je hmotnostní podíl zbytku v % hmotnosti, který vznikne termickým rozkladem produktu bez přístupu vzduchu za podmínek předepsaných normou.**“, konec citace. [HELEBRANT, František; ZIGLER Jiří; MARASOVÁ Daniela: *Technická diagnostika a spolehlivost*. 1.vyd. Ostrava: VŠB - Technická univerzita ostrava, 2001, 155 s.ISBN 80-707-8883-6.]

A. Metody ke stanovení karbonizačního zbytku

Ke stanovení karbonizačního zbytku se využívá **Conradsonova zkouška**. Principem metody je termický rozklad vzorku oleje bez přístupu vzduchu za předem daných

podmínek (dle ČSN 65 6210). Karbonizačním zbytkem je hmotnostní podíl zbytku po termickém rozkladu daný rovnicí:

$$X = A_1/A_2 \times 100 \% \quad (3.3)$$

A_1 - hmotnost karbonizačního zbytku (g)

A_2 - hmotnost zkoušeného oleje (g)

3.3.7 Velikost celkového znečištění

Vlivem nečistot obsažených v oleji dochází ke zhoršení jeho vlastností. Nečistoty v motorovém oleji jsou obvykle saze, otěr, prach, produkty chemické degradace oleje. Nečistoty se do oleje dostávají ze vzduchu případně palivem, jsou to nečistoty, které filtry nedokáží zastavit. [9]

- Nečistoty primární (vznikající chemickou reakcí v oleji)
- Nečistoty sekundární (pocházející z vnějšího okolí)

A. Metody ke stanovení celkového znečištění oleje

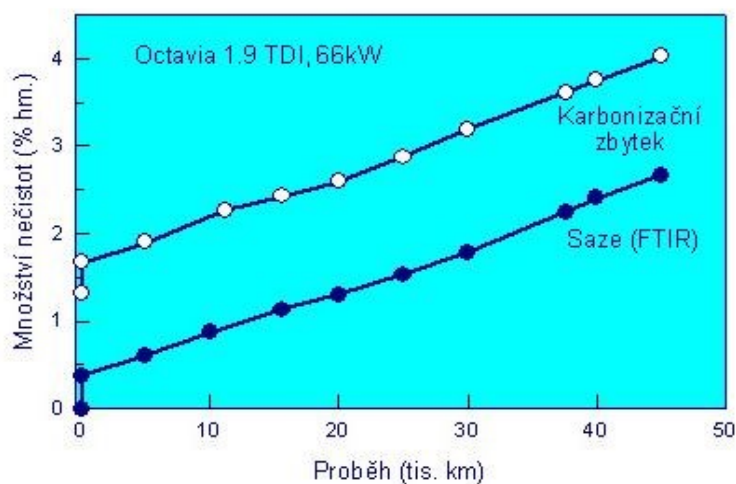
Zjištění **mechanických nečistot**. Principem je filtrace oleje a následné zvážení membránového filtru. Velikost mechanických nečistot se zjistí z hmotnostního přírůstku filtru.

Mikroskopické stanovení velikosti a počtu nečistot pomocí membránového ultrafiltru. Pod mikroskopem jsou podle velikosti řazeny do 6 skupin.

Určení kódu čistoty, je zjištění počtu a velikosti nečistot s následným přiřazením kódu čistoty dle normy ČSN ISO 4406 (ČSN 65 6206). Kritériem je míra znečištění.

kód čistoty dle ČSN ISO 4406/99

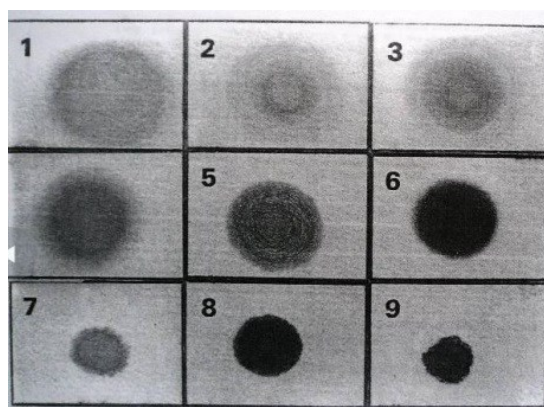
- první číslo kódu udává počet zjištěných částic $\geq 4 \mu\text{m}$ (v 1ml vzorku)
- druhé kódové číslo udává počet zjištěných částic $\geq 6 \mu\text{m}$ (v 1ml vzorku)
- třetí kódové číslo udává počet zjištěných částic $\geq 14 \mu\text{m}$ (v 1ml vzorku)



Obr. 10 - Množství nečistot v provozovaném motorovém oleji [11]

Kapková zkouška

Jde o rychlou a jednoduchou orientační metodu k posouzení znečištění oleje. Pomocí této metody jsme také schopni zjistit přítomnost vody nebo vlhkosti. Podstata zkoušky spočívá v nanesení kapky oleje na filtrační nebo chromatografický papír. Zkoumáme tmavost, rozsah a strukturu vsáklé kapky oleje do porézního papíru. [13]



Obr. 11 - Příklady olejových skvrn [4]

- 1 - 5 - olej ve vyhovujícím stádiu
- 6 - 9 - olej v nevyhovujícím stavu (patrné vysoké znečištění)

Látky nerozpustné v HEO

Tato zkouška se uplatňuje při nevyhovujícím výsledku kapkové zkoušky, vyhodnocuje množství nerozpustných látek aditivovaných olejů. Za nerozpustné látky jsou brány všechny částice nerozpustné v HEO (97% hexan, 2% etanol, 1% kyselina olejová) [9]

Vzorek oleje se rozpustí ve směsi HEO. Po odlití roztoku zůstanou jen usazené nerozpustné látky, které se po vysušení zváží. Jejich obsah se stanovuje v hmotnostních %.

3.3.8 Obsah popela

Definuje se u ropných výrobků, kde jsou popelotvorné látky nežádoucí. V motorových olejích bývají příčinou popela většinou detergenty. U ropných produktů se obsah popela pohybuje pod jednu tisícinu procenta. Vyšší hodnota popela způsobuje otěr a znečištění

A. Metoda pro stanovení obsahu popela

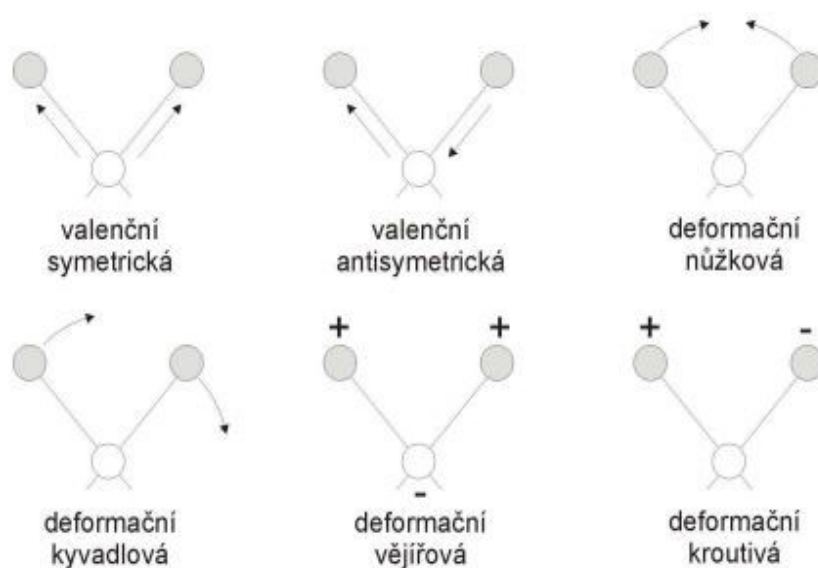
Podstata zkoušky spočívá v umístění vzorku do specifické nádoby, ve které se zapálí. Zkoušený vzorek hoří tak dlouho, dokud nezůstane pouze uhlí a popel. Pomocí muflové pece je uhlíkatý zbytek převeden na popel (žiháním). Popel se poté ochladí a zváží. Zkouška končí, pokud rozdíl mezi dvěma po sobě jdoucími váženými je menší nebo roven 0,0004 g.[9]

3.4 Analýza motorových olejů s využitím infračervené spektrometrie

Infračervená spektroskopie se řadí do sekce nedestruktivních analytických metod, kdy měřený vzorek není měřením nijak poškozen, a přesto nám dává základní informace o jeho složení. Podstatou je interakce infračerveného záření s molekulami nebo jejich skupinami. Tato metoda měří pohlcení infračerveného záření o různé vlnové délce při průchodu analyzovaným vzorkem (dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly). Tím dochází ke vzniku charakteristických spekter, skládajících se z tzv. absorpčních pásů. Poloha těchto pásů odpovídá charakteristickým skupinám obsažených ve sloučeninách, což nám umožňuje jednoznačnou identifikaci. Toto grafické zobrazení je většinou dáno v procentech transmitance nebo jednotkách absorbance na vlnové délce dopadajícího záření. Infračerveným zářením zde rozumíme elektromagnetické záření o určité vlnové délce. [12]

Typy vibrací

Pokud bychom se na vibrující molekuly nedívali z pohledu popisu pomocí vlnové funkce, ale z pohledu klasické fyziky můžeme jednotlivé vibrace popisovat jako změny délek, či úhlů vazeb (periodická změna mezijaderné vzdálenosti mezi atomy). Pokud se díky vibraci mění především délka vazby, jedná se o vibraci *valenční*, která se dále dělí na symetrickou a antisymetrickou. Dochází-li ke změně úhlů, jedná se o vibrace deformační, které dále rozlišujeme na rovinné a mimorovinné. [12]



Obr. 12 - Vibrační pohyby molekul z pohledu klasické fyziky [12]

Typ vibrací a jejich počet je v zásadě dán počtem atomů v molekule a jejich vzájemnou polohou (tvarem molekuly a její symetrií).

Druhy spektrometru:

- Disperzní spektrometry

Pracují na principu rozkladu infračerveného záření na hranolovém nebo mřížkovém monochromátoru (pomalé získávání spektra, slabá citlivost, těžko měřitelné silně absorbující látky)

- Spektrometry s Fourierovou transformací

(Tyto přístroje pracují na principu interference spektra, které na rozdíl od disperzních přístrojů měří interferogram modulovaného svazku záření po průchodu vzorkem. Umožňuje měření silně absorbujících látek. Na detektor dopadá vždy celý svazek záření.)

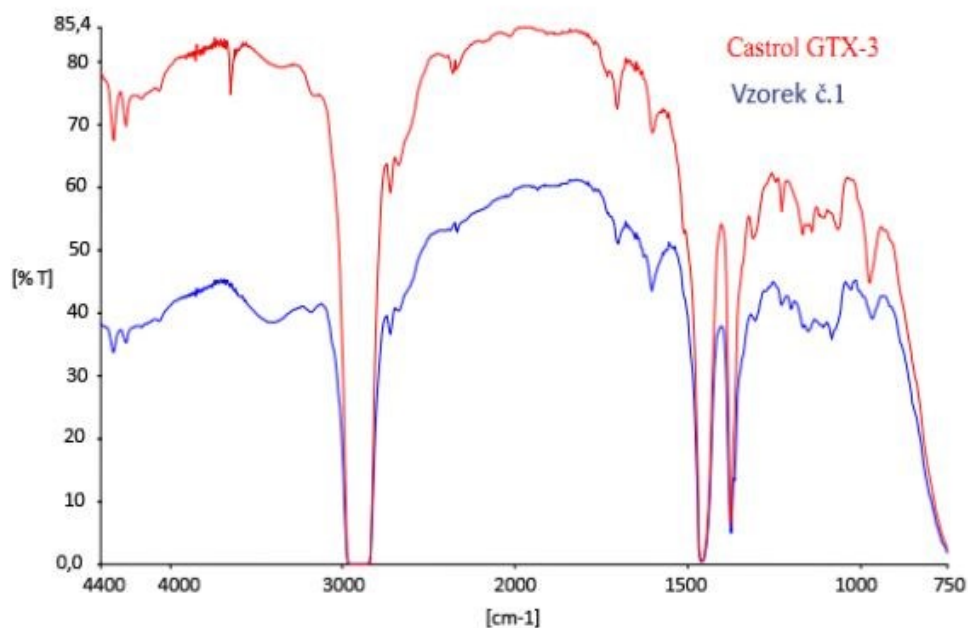
Velkou výhodou u těchto přístrojů je rychlost záznamu spektra, vysoká citlivost měření, přesnost stanovení maxima absorpčních pásů. Přístroje jsou jednoduché mechanické konstrukce.

Nevýhodou je, že získáváme pouze jednopaprskové spektrum. Nezbytností je rovněž výpočetní technika a speciální software.

3.4.1 Možnosti využití IČ spektrometrie

- Identifikace látek - porovnáním zkoumaného vzorku se spektrem původního
 - porovnáním spekter pomocí katalogové dokumentace
 - porovnání s využitím teoretického modelu
- Strukturní identifikace - získání informací o funkčních skupinách v látce
 - informace o změnách polohy či počtu významných pásů
- Informace o průběhu reakcí - sledováním vzniku a zániku meziproduktů
- Využití pro analýzu motorových olejů - sledování degradace aditiv
 - obsah oxidačních a sulfatačních produktů
 - informace o obsahu vody a glykolu
 - obsah paliva
 - u vznětových motorů obsah karbonu

Obecně se dá říci, že infračervená spektrometrie nám slouží ke zjištění stavu upotřebeného motorového oleje pomocí zjištění obsahu látek v oleji. Díky zjištění o jakou látku se jedná, můžeme případně zjistit i poruchu stroje (např. zjištěním paliva v oleji). K tomu využíváme většinou čistého vzorku oleje, který porovnáváme s upotřebeným, jak je patrné z obrázku č. 7. Na první pohled je vidět výrazný pokles spektra vzorku způsobený přítomností vody.[15] Pomocí této metody však také můžeme porovnávat nové vzorky oleje od různých výrobců a jsme schopni zjistit, zda vyhovuje požadavkům, pro které byl olej určen.



Obr. 13 - Srovnání IČ spekter vzorku a čistého oleje [15]

3.4.2 Spektrální oblasti

IČ spektrometrie měří absorpční spektra molekul v infračervené oblasti odpovídající vlnovým délkám 0.78 – 1000 mm (rozsah vlnočtů 12800 – 10 cm^{-1}). Oblast je dále rozdělena na:

- Blízká (NIR, near infrared) 12 500 – 4 000 cm^{-1}
- Střední (MIR, mid infrared) 4 000 – 200 cm^{-1}
- Vzdálená (FIR, far infrared) 200 – 10 cm^{-1}

Pro měření se nejčastěji využívá tzv. střední infračervená oblast. Tato oblast se využívá k identifikaci charakteristických (funkčních) skupin v molekule. Absorpční pásy v oblasti 1500-400 cm^{-1} jsou nazývány oblastí „**otisku palce**“, protože nenajdeme dvě látky rozdílné struktury, které by měly shodné infračervené spektrum. V této oblasti se nachází deformační vibrace, které jsou ovlivněny strukturou molekuly a umožňují jasnou identifikaci konkrétní organické látky. [15]

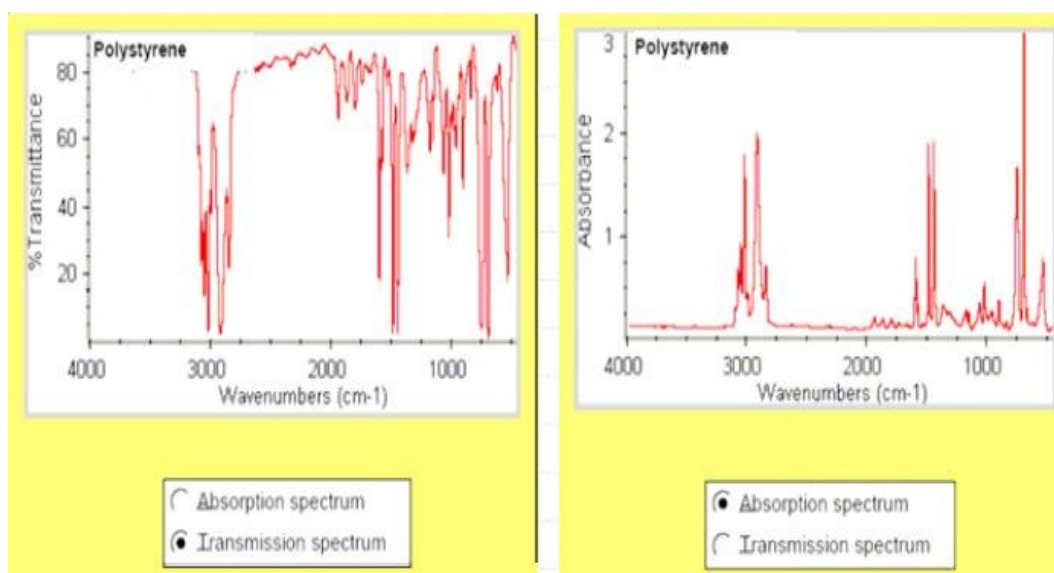
Infračervené spektrum je významné zejména díky tomu, že:

- Neexistují dvě shodné sloučeniny, jejichž infračervené spektrum by bylo stejné (detaily spektra charakteristické pouze pro danou látku). S využitím spektrálních knihoven jsme tedy schopni přesně identifikovat, o jakou látku se jedná.
- Díky rozboru infračerveného spektra jsme schopni zjistit přítomnost určitých funkčních skupin v molekule a vyloučit přítomnost jiných (mohou se ve spektru projevovat podobně).

Pomocí tabulek vlnočtů charakteristických vibrací můžeme identifikovat funkční skupiny v molekule. Na základě empirických zkušeností jsou v tabulkách pro každou funkční skupinu uvedeny rozsahy vlnočtů, ve kterých se daná funkční skupina projeví absorpcí a intenzitou příslušného absorpčního pásu. Nejsou-li zobrazeny pásy v určitých oblastech, můžeme přítomnost dané funkční skupiny vyloučit. [18]

Při měření je třeba dávat si pozor na okolní podmínky. Díky nim totiž můžeme výrazně ovlivnit kvalitu spektra a tím i informace, které sebou nese. Při špatně upraveném vzorku nebo chybném nastavení přístroje dojde ke znehodnocení spektra přítomností deformovaných pásů. [18]

V infračervených spektrech tedy sledujeme závislost transmitance nebo absorbance na vlnočtu absorbovaného záření.



Obr. 14 - Transmittance a absorbance v infračerveném spektru [16]

3.4.3 Techniky využívané u infračervené spektrometrie

A. Transmisní techniky

K měření touto technikou jsou využívány většinou kyvety, které jsou vyrobeny z vhodných optických materiálů pro dobrou propustnost infračerveným zářením (např. NaCl nebo KBr propustné v široké oblasti infračerveného záření). Bohužel nevýhodou je, že jsou rozpustné v alkoholech, kyselinách a dalších polárních látkách, proto byly vyvinuty jiné materiály (např. směsný krystal jodidu a bromidu thallneho).[16]

Pomocí této techniky jsme schopni měřit vzorky v plynném, kapalném a pevném stavu (musí být upraveny na speciální tablety).

Vzorky v plynném stavu

Musíme měřit v poměrně velkých vrstvách kvůli malé hustotě molekul. K měření se využívá kyvet o tloušťce 10 cm. Skleněná kyveta je na koncích opatřena okénky umožňujícími propouštět infračervené záření. Plyn se pod tlakem nasává pomocí uzpůsobených ventilů. Jsou také využívány kyvety s mnohonásobným průchodem paprsku (pro měření stopových koncentrací plynných složek).



Obr. 15 - Plynné kyvety [20]

Vzorky v kapalném stavu

Nejčastěji se měří spektra látek v roztocích či kapalném stavu. Před tím než vzorek nalijeme do vhodné kyvety je potřeba ho rozpustit ve vhodném rozpouštědle. Kyveta je tvořena dvěma okénky z propustného materiálu. Okénka jsou opatřena otvory sloužícími

k naplnění. Okénka jsou uzavřena do kovového rámu. Tloušťka kyvety je dána distanční fólií většinou z olova nebo hliníku. Používané tloušťky kyvet se liší, u roztoků (0,1 - 1 mm) u kapalin (0,02 - 0,04 mm), u velmi zředěných roztoků (několik mm - 1 cm). U měření viskozitních kapalin se využívá metoda „kapilární vrstvy“ kde je kapka kapaliny stlačena mezi dvě okénka bez distanční fólie.

Vzorky v pevném stavu

Zde využíváme dvou metod:

Metoda lisování tablet

0,5 hmotnostních procent vzorku se ve vibračním mlýnku promísí s vhodným optickým materiálem. Směs se vloží do speciální formy a za vysokého tlaku (2GPa) se lisuje samonosná tableta.

Metoda suspenzí

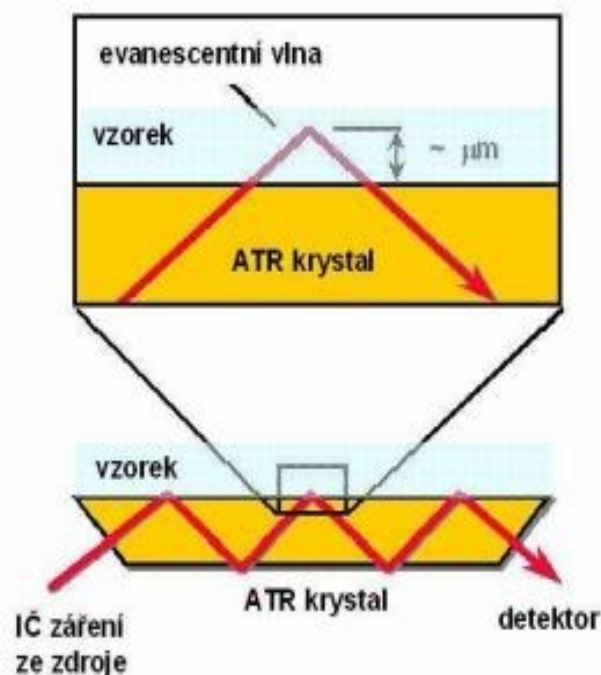
Pomocí suspendace pevné látky v silně viskózní suspendující látce se měří infračervené spektrum kapilární vrstvy získané suspenze mezi okénky z vhodného optického materiálu.

B. Odrazné techniky

Metoda zeslabené totální reflexe - ATR (Attenuated Total Reflection)

Tato metoda se využívá u silně absorbujících kapalných vzorků, past a gelů. Podstatou metody je úplný odraz záření na fázovém rozhraní analyzovaného vzorku a krystalu z materiálu o vysokém indexu lomu. Vzorek je vždy v těsném kontaktu s měřicím ATR krystalem a záření proniká částečně do analyzovaného materiálu. Když vzorek absorbuje záření o určité frekvenci, pak tato složka bude v totálně odraženém světle zeslabena. Interakce infračerveného záření je uskutečněna za pomoci tzv. evanescentních vln. Evanescentní vlna vstupuje do vzorku (do hloubky 1-4 μm) a zeslabené záření vystupuje zpět do IR paprsku kde je vedeno do interferometru ke zpracování.[16]

Evanescentní vlna je elektromagnetická vlna na rozhraní dvou prostředí s různými optickými vlastnostmi. Šíří se podél rozhraní a kolmo na rozhraní ubývá exponenciálně. Z hlediska řešení vlnových rovnic jde o pole krátkého dosahu, které zajišťuje spojitost normálových složek polí. Vzniká při průchodu světla rozhraním, nejznámější je situace při úplném odrazu. [20]



Obr. 16 - Průnik evanescentních vln do měřeného vzorku [12]

Průnik evanescentních vln do měřeného vzorku motorového oleje je v řádech několika mikrometrů.





Na krystal využívaný u této techniky jsou kladeny vysoké nároky:

- Umožňovat dobrou přilnavost vzorku
- Musí být inertní vůči měřenému vzorku
- Dobrá mechanická pevnost materiálu krystalu
- Umožňovat odstranění zbytku vzorku z krystalu pomocí rozpouštědla

Podle tvaru krystalu a geometrie paprsku, který jím proniká, rozlišujeme **jednoodrazové** a **víceodrazové** ATR krystaly.

Materiály krystalu většinou bývají např. ZnSe, Ge, TlBr/TlI. Především je důležitý index lomu, oblast propustnosti pro infračervené záření a chemické vlastnosti krystalu.

Tabulka 4 - Propustnost záření dle jednotlivých materiálů krystalu [12]

Materiál	Spektrální rozsah (cm⁻¹)	Úhel lomu	Hloubka pronikání (μm, 1000 cm⁻¹)
Diamant 	25000 – 2500 1900 – 200	2,4	2,01
ZnSe 	20000 – 550	2,4	2,01
Germanium 	5500 – 675	4,0	0,66
Křemík 	8900 – 1500 475 – 120	3,4	0,85
AMTIR  (GeAsSe sklo)	11000 – 725	2,5	1,77

Srovnání kapalinové kyvety a ATR metody

Kapalinová kyvet

- obtížnější nanášení vzorku
- složitější čištění
- měření nižších koncentrací
- nemožnost měřit oleje obsahující vodu
- nižší pořizovací náklady

Metoda ATR

- snadné nanášení vzorku
- jednoduché čištění
- měření vyšších koncentrací
- mohou se měřit oleje obsahující vodu
- vyšší pořizovací náklady

Difuzní reflektance DR (Diffuse Reflectance)

Tato metoda je vhodná pro pevné vzorky, ze kterých se pro potřeby měření vyrábí prášek. Umožňuje měření spektra vzorku, který může být velmi malý. Příkladem mohou být malé kousky laků získaných setřením pomocí brusného papíru. Podstatou je fokusace paprsku na pevný vzorek. Část paprsku je absorbována, část rozptýlena a část odražena. Pomocí optického zařízení je difuzně rozptýlené záření převedeno na detektor. [20]

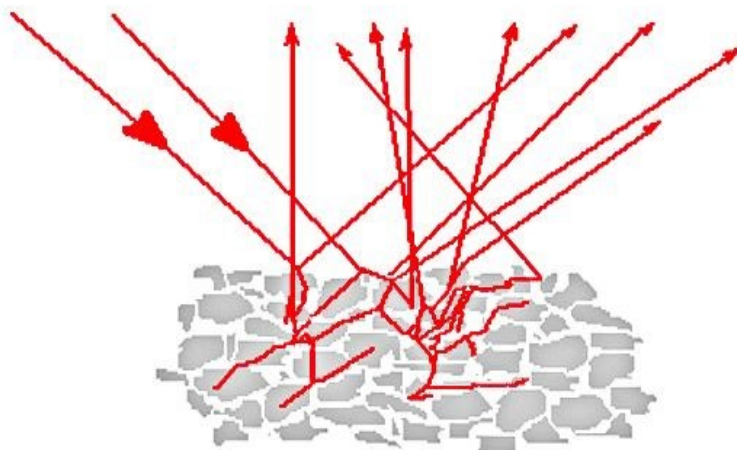
Mezi hlavní výhody této metody patří:

- Snadná příprava vzorku

- Vysoká citlivost
- Získávání spekter u téměř neodrazivých materiálů (neprůhledné, silně absorbující)
- Analýza nepravidelných povrchů

Základní faktory ovlivňující metodu difuzní reflektance jsou:

- Index lomu vzorku
- Velikost částic
- Homogenita vzorku



Obr. 17 - Difuzní reflektance v měřeném vzorku ve formě prášku [22]

Vzhled spekter je závislý na možnostech odrazivosti povrchu a záření, které pronikají do vzorku.

4 Pracovní postup při odběru vzorku

Odebraný vzorek by měl prokazatelně reprezentovat vlastnosti celé olejové náplně. Při nedodržení tohoto požadavku může dojít ke zkreslení výsledků. Proto je vhodné dodržovat následující postup:

- Před samotným odebráním vzorku oleje, je potřeba zvolit odpovídající odběrné místo. Někdy bývá toto místo zaznačeno v technické dokumentaci, pokud ho v ní nenalezneme je potřeba konzultace s výrobcem zařízení či poskytovatelem servisu pro daný stroj. Poslední možností k určení odběrného místa je tribotechnik. Ten na základě spolupráce s vedením provozu a údržby (dle konstrukce strojního zařízení a charakteru jeho provozu) zvolí odběrné místo. Cílem je zajistit reprezentativní vzorek oleje.

Toho nejlépe dosáhneme správně zvoleným a vždy stejným odběrným místem. Při volbě je nutno dbát především na:

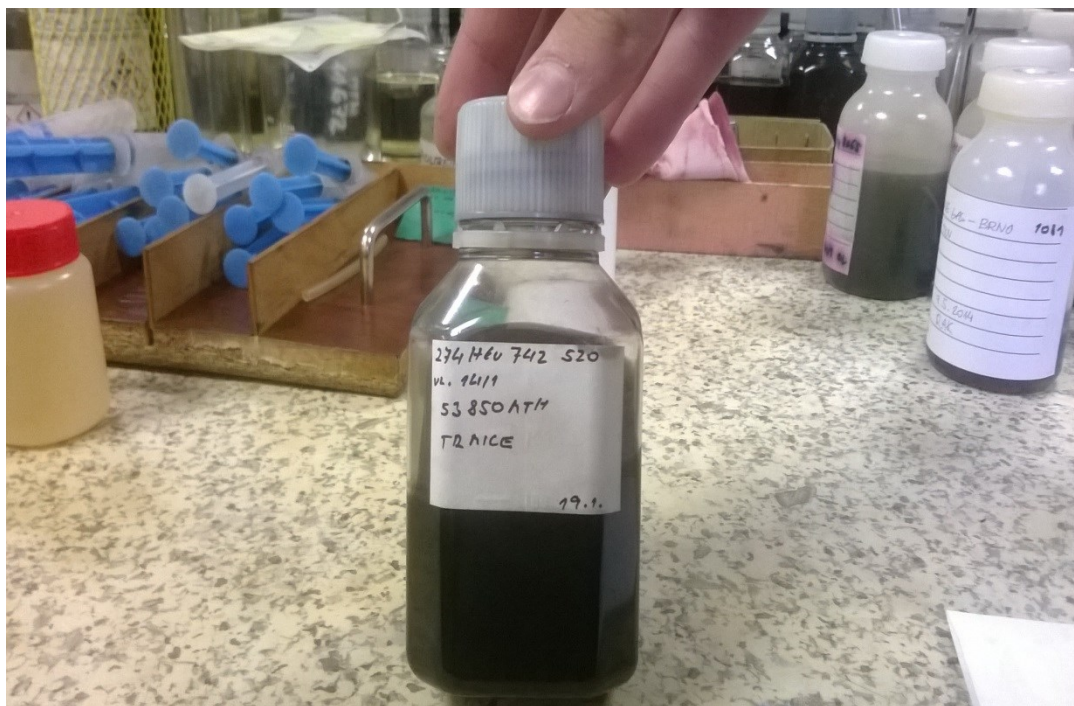
- Účel odběru (co potřebujeme rozbořem zjistit)
- Turbulentnost proudění před místem odběru (zajišťuje nečistoty v mazivu ve vzhledu)
- Výtok vzorku ve směru přítoku maziva do odběrného místa
- Pokud nestanovujeme účinnost filtrace (vzorkování za filtrem), odebíráme vzorek nejlépe z vratného potrubí mazacího systému mezi jeho zaústěním do filtru a zaústěním poslední zpětné větve mazání do vratného potrubí. Tím se zajišťuje zachycení v zařízení emitovaných částic ve vzorku pro stanovení opotřebení zařízení a úrovně znečištění systému.
- Při odběru z olejových nádrží se provádí odběr v sekci zaústění vratného potrubí mazacího systému, a to buď nasátím vzorku z cca $\frac{1}{2}$ úrovně hladiny oleje v nádrži nebo z výpustného ventilu umístěného v nejnižším místě nádrže po odpuštění dostatečného množství oleje do nádoby (0,2 – 2 % objemu náplně), z níž se po odběru vzorku může navrátit zpět do systému.
- Místa určená k odběru jsou obvykle dána nalévacími či odvětrávacími otvory.
- U odběru z transportních nádob (sudů, kontejnery, cisterny), je potřeba obsah nejdříve zhomogenizovat, a poté provést odběr z $\frac{1}{2}$ úrovně hladiny oleje v nádobě. Pokud není možné provést promíslení, odebíráme vždy po 1/3 vzorku v úrovních nade dnem, uprostřed a pod hladinou.

Tribotechnik by si měl zajisti všechny podklady a dostupné informace o konstrukci daného strojního zařízení a o jeho pracovním charakteru. Tyto dokumenty jsou potřeba k vypracování kvalitní analýzy strojního zařízení na základě odebraného vzorku oleje.

- Odběr je nutno provádět během provozu popřípadě okamžitě po jeho odstavení. Před tím než započne proces sedimentace částic i komponent oleje. Je potřeba, aby vzorek reprezentoval celou olejovou náplň.
- Odběr vzorku se provádí zásadně před doplněním olejové náplně nebo nejdříve 24 provozních hodin po doplnění.
- Je potřeba zajistit, aby při samotném odběru nevnikly do odebíraného vzorku oleje nečistoty z okolí. Proto je potřeba okolí odběrného místa důkladně očistit (např. ocelovým kartáčem).
- Vzorek oleje odebíráme do předem připravené vzorkovnice. Ta je opatřena vyplněným evidenčním štítkem. Vzorkovnice musí být suchá, čistá a nepoužitá.
- K odběru se obvykle využívá umělohmotná stříkačka „JANET“ s hadicovým prodloužením. Nejprve je nutno ji odebíraným vzorkem propláchnout, ten již do zařízení nevracíme, neboť by došlo ke zkreslení výsledků rozboru olejem z předchozího vzorkovaného zařízení.
- Abychom zabránili vniknutí prachu a deště jak do vzorkovnice, tak i do jejího víčka otevíráme vzorkovnici až před jejím samotným naplněním. Po naplnění vzorkovnici ihned uzavíráme.
- V co nejkratším čase je potřeba vzorky doručit do laboratoře.

4.1 Vlastní odběr do vzorkovnice

- Vzorek odebereme tak, že ponoříme hadici stříkačky přibližně do poloviny výšky hladiny olejové náplně s tím, že se nebude dotýkat zařízení. Ve spodní části jsou usazeniny, které se přímo mazání nezúčastní (necirkulují) – vzorek by nereprezentoval skutečný stav olejové náplně.
- Abychom mohli vzorkovnici protřepat, je potřeba aby byla plná pouze do $\frac{3}{4}$ svého objemu.
- U maloobjemových zařízení (např. separátor, odstředivky) je potřeba množství odebraného vzorku do zařízení opět vrátit (novou náplň).
- Ve společnosti ESOS s.r.o. jsem si mohl vyzkoušet odběr vzorku do vzorkovnice s jejím příslušným označením (viz obr. č. 18).



Obr. 18 - vlastní odběr do vzorkovnice [19]

4.1.1 Popis vzorkovnic

Olej se odebírá do předem připravených vzorkovnic. Každá vzorkovnice by měla obsahovat vyplněný evidenční štítek (viz obr. 19).

- Firma :.....
- Stroj :.....
- Agregát :.....
- Druh oleje:.....
- PH od výměny:.....
- Datum odběru:.....
- Odebral:.....

Obr. 19 - Údaje obsažené na evidenčním štítku [19]

Vzorky jsou uloženy (na stanoveném místě obr. 20) ve společnosti ESOS s.r.o. po dobu 3 měsíců.



Obr. 20 - Uložení vzorkovnic [19]

Testovaný olej MOL Dynamic Transit

Vysoce výkonný částečně syntetický motorový olej umožňující úsporu paliva, pracující za těžkých provozních podmínek. Syntetické komponenty umožňují dobrou startovatelnost i za nízkých teplot a nízkou spotřebu oleje.

Vlastnosti

Kinematická viskozita při 40 °C [$\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]	98,0
Kinematická viskozita při 100 °C [$\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]	14,9
Hustota při 15°C [g/cm^3]	0,873
Bod tuhnutí [°C]	- 39

5 Princip a postup měření u IČ spektrometrie

Ve společnosti ESOS s.r.o. jsem měřil infračervenou spektrometrii na přístroji NICOLET AVATAR 320. spektrální rozsah 7800 - 350 cm^{-1} , rozlišení cm^{-1} , dělič paprsků KBr. Naměřená spektra se převáděla do počítače pomocí příslušného počítačového programu OMNIC a dále se prováděla kalibrace pomocí programu TQ Analyst. Jako odrazový krystal se používal ZnSe (selenid zinečnatý).

A. Princip

Na základě porovnání změřených spekter referenčního oleje a vzorku oleje provozního zjišťujeme stav degradace a znečištění olejové náplně.

B. Pracovní postup

- Ikonou na ploše Windows otevřeme program OMNIC.
- Kontrola energií laseru – collect-experiment setup-bench. Pokud se od poslední justáže změnila maximální a minimální hodnota o více než 0,5, pak provedem justování přístroje. Kontrola energií i justování se provádí při otevřeném vzorkovacím otvoru a při vloženém nástavci na průchod.
- Vložíme ATR nástavec. Před měřením vzorku musíme změřit pozadí. Collect-collect background. Toto změřené spektrum se automaticky ukládá do paměti, proto odklikneme po změření nezobrazovat.
- Homogenizujeme vzorek referenčního oleje a nanese teflonovou špachtlí na celou plochu ATR krystalu.
- Změříme spektrum. Collec-collect sample. Odklikneme zobrazení spektra a uložíme do složky Spectra.
- Čištění krystalu provádíme technickým benzínem opláchnutím stříčkou a vyleštěním ultra soft jemným papírovým kapesníkem. Čištění provádíme vždy v jiné místnosti, než je umístěn IČ spektrometr. Pozor na páry benzínu, ty mohou ovlivnit spektra měřených vzorků.
- Krystal vložíme zpět do přístroje.
- Změříme pozadí.
- Homogenizujeme vzorek provozního oleje a nanese teflonovou špachtlí na celou plochu ATR krystalu.
- Změříme spektrum. Collec-collect sample. Odklikneme zobrazení spektra a uložíme do složky Spectra.

- Očistíme krystal a vložíme zpět do přístroje.
- Ikonou v záhlaví programu OMNIC otevřeme program olejový analyzátor (žlutá popelnice). Program automaticky provede kontrolu čistoty krystalu a změří pozadí.
- Překopírujeme změřené spektrum reference do složky REF v programu OILANAL.
- V programu zvolíme referenci k vyhodnocení.
- Spektrum provozního vzorku necháme načíst z disku. V záhlaví programu OILANAL.
- Proběhne samotné vyhodnocení.
- Výsledky potvrdíme kliknutím na OK. Ty se automaticky uložily do ASCII souboru na místním disku C: ve formátu TXT.

Motorový olej, na kterém se prováděly zkoušky pomocí IČ spektrometrie je používán v lokomotivách určených pro přepravu spotřebního materiálu (uhlí apod.). Na stav oleje je tedy možný i vliv okolí (prašnost, déšť). Vzorky oleje jsou odebírány v pravidelných intervalech.



Obr. 21 - Přístroj NICOLET AVATAR 320 [19]

5.1 Vytvoření kalibračních modelů

Výška nebo plocha pásů v infračervených spektrech, vyjádřená v absorbančních jednotkách, určuje kvantitativní zastoupení sloučenin ve směsích. Nejjednodušší spektrální

kvantitativní analýza předpokládá platnost Lambertova-Beerova zákona, tj. lineární závislost mezi absorbancí a koncentrací měřených analytů (za jinak konstantních experimentálních podmínek). Principem kalibrace je získání závislosti mezi spektrální informací a složením vzorku. Důležitým krokem kvantitativní analýzy pomocí NIR spektrometrie je vytvoření a optimalizace kalibračního modelu. Funkčnost kalibračních modelů v FT-IR (FT-NIR) spektroskopii je, mimo přesnosti vlastního měření, obecně závislá na dvou faktorech. Jedním z nich je fyzikální podstata vzniku spekter, tj. citlivost odezvy spektrometru na jednotkovou změnu koncentrace stanovovaného analytu. Druhou je přesnost vstupních dat, získaných klasickými postupy. Kalibrací infračervených spekter nelze dosáhnout lepší přesnosti stanovení, než je přesnost metody, kterou byla vstupní data získána. Přesnost stanovení lze, však zvýšit rozšířením kalibračních modelů o další standardy.[12]

Vytvoření kalibračního modelu se provádí pomocí chemometrického programu TQ Analyst, který je úzce propojen s programem OMNIC a není tak potřeba provádět žádné konverze uložených spektrálních dat. Do tohoto programu je potřeba zavést standardy, které se budou používat pro kalibraci a validaci (viz obr. 20).

Index	Select	Spectrum Title	Usage	stran	sHliten	S4	S3	thostian
1		BSubtraction Result 1 (Hemoglobin) Validation		0.0000	0.0000	0.0000	15.0000	0.0000
2		BSubtraction Result 2 (Hemoglobin) Calibration		7.5000	0.0000	3.7500	3.7500	7.5000
3		BSubtraction Result 3 (Hemoglobin) Calibration		7.5000	0.0000	3.7500	3.7500	7.5000
4		BSubtraction Result 3 (Hemoglobin) Calibration		7.5000	0.0000	3.7500	3.7500	7.5000
5		BSubtraction Result 3 (Hemoglobin) Validation		7.5000	0.0000	3.7500	3.7500	7.5000
6		BSubtraction Result 3 (Hemoglobin) Calibration		10.0000	0.0000	5.0000	5.0000	10.0000
7		BSubtraction Result 3 (Hemoglobin) Calibration		10.0000	0.0000	5.0000	5.0000	10.0000
8		BSubtraction Result 3 (Hemoglobin) Validation		10.0000	0.0000	5.0000	5.0000	10.0000
9		BSubtraction Result 3 (Hemoglobin) Calibration		10.0000	0.0000	5.0000	5.0000	10.0000
10		BSubtraction Result 3 (Hemoglobin) Calibration		10.0000	0.0000	5.0000	5.0000	10.0000
11		BSubtraction Result 3 (Hemoglobin) Calibration		10.0000	0.0000	5.0000	5.0000	10.0000
12		BSubtraction Result 3 (Hemoglobin) Validation		10.0000	0.0000	5.0000	5.0000	10.0000
13		BSubtraction Result 3 (Hemoglobin) Calibration		10.0000	0.0000	5.0000	5.0000	10.0000
14		BSubtraction Result 3 (Hemoglobin) Calibration		0.0000	0.0000	5.0000	5.0000	10.0000
15		BSubtraction Result 3 (Hemoglobin) Calibration		0.0000	0.0000	5.0000	5.0000	10.0000
16		BSubtraction Result 3 (Hemoglobin) Validation		0.0000	0.0000	5.0000	5.0000	10.0000
17		BSubtraction Result 3 (Hemoglobin) Calibration		0.0000	0.0000	5.0000	5.0000	10.0000
18		BSubtraction Result 3 (Hemoglobin) Calibration		10.0000	0.0000	0.0000	5.0000	10.0000
19		BSubtraction Result 3 (Hemoglobin) Calibration		10.0000	0.0000	0.0000	5.0000	10.0000

Obr. 22 - Vložení standard do programu TQ Analyst [20]

Dále v programu vybereme spektrální oblast, která bude zpracována při výpočtu kalibračního modelu. Po dokončení vložení všech parametrů může začít samotná kalibrace. Je-li výpočet proveden v pořádku, zobrazí se okno „Calibration Results“, ve kterém jsou graficky zobrazeny výsledky provedené kalibrace. Grafické znázornění je v podstatě srovnání vypočtených hodnot se zadanými (standardy). Pokud se pro jednotlivé spektrum podstatně liší spočtený výsledek od původně zadané hodnoty, můžeme příslušné měření vymazat z kalibrační sady.

Doporučovaný počet kalibračních standard (které byly určeny nezávislou analytickou metodou) pro každý stanovovaný parametr kalibračního modelu je alespoň 30 pro každý analyt. Velmi kvalitní kalibrační modely obsahují až 100 standardů na každý analyt. Použité kalibrační vzorky by měly dokonale charakterizovat vlastnosti analyzovaných vzorků.

5.1.1 Bod vzplanutí

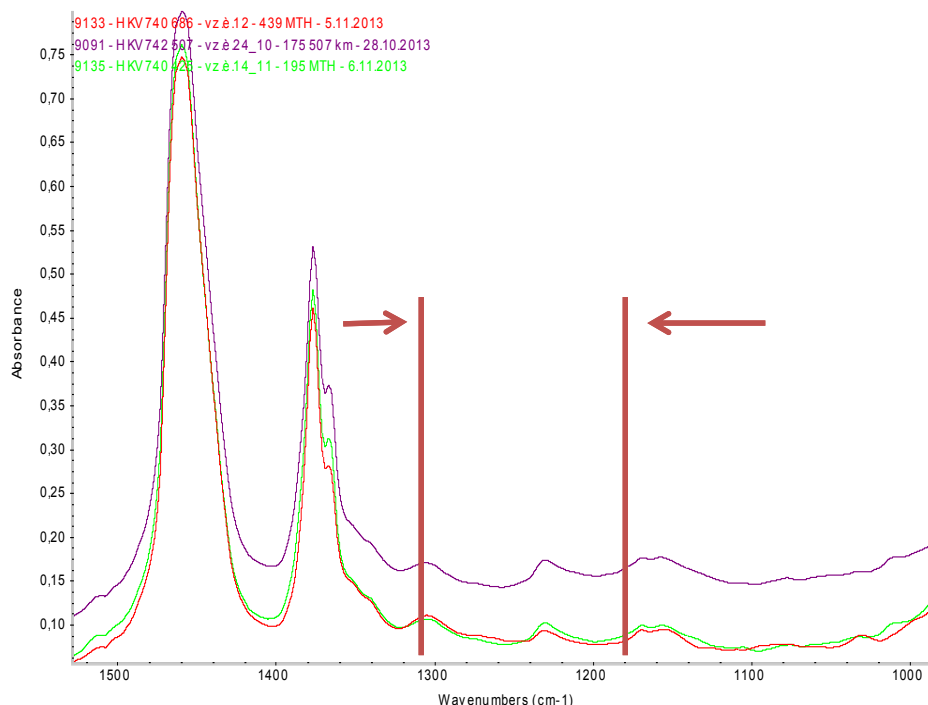
Vybraná spektra z kalibrace, která software TQ analyst vyhodnotil, jako statisticky významná jsou vidět na obrázcích 23 a 24. Při výběru spektrální oblasti bylo zkoušeno i jiných oblastí než jsou naznačeny na grafech, bohužel ale ani v nich nebyla nalezena žádná korelační závislost.

Výsledná kalibrace a její korelační koeficient (obr. 25) je pro praxi nepoužitelná. Korelační koeficient se nezlepšil ani použitím méně významných pásů ve spektru. Korelační koeficient nenaznačuje, že by byla nalezena závislost.

Spektrum

Oblast I: 1 322,93 cm⁻¹

1 186,01 cm⁻¹

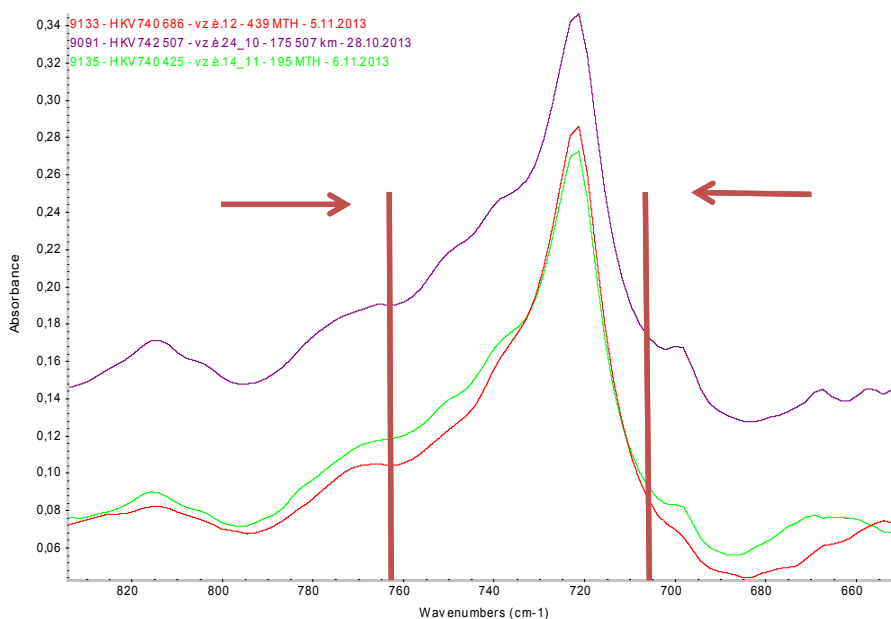


Obr. 23 - Spektrální oblast I [19]

Korelační koeficient (**0,0835**) je pro praxi nepoužitelný. Obecným doporučením může být doplnění kalibrace o vzorky se sníženým bodem vzplanutí. Body, které jsou v kalibrační křivce odlehle (statisticky však významné) dále rozeberu.

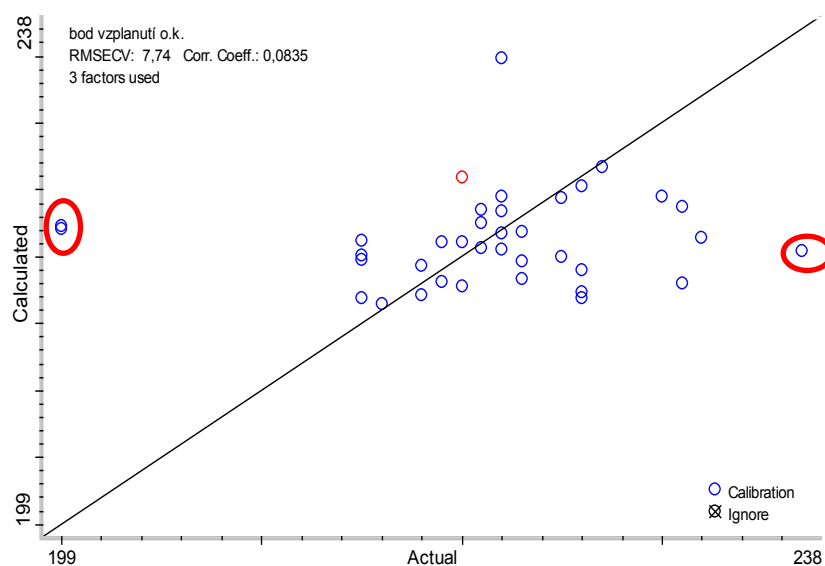
Oblast II: 761,74 cm⁻¹

713,53 cm⁻¹



Obr. 24 - Spektrální oblast II [19]

Standardy, které byly použity pro kalibraci, jsou vloženy v příloze III

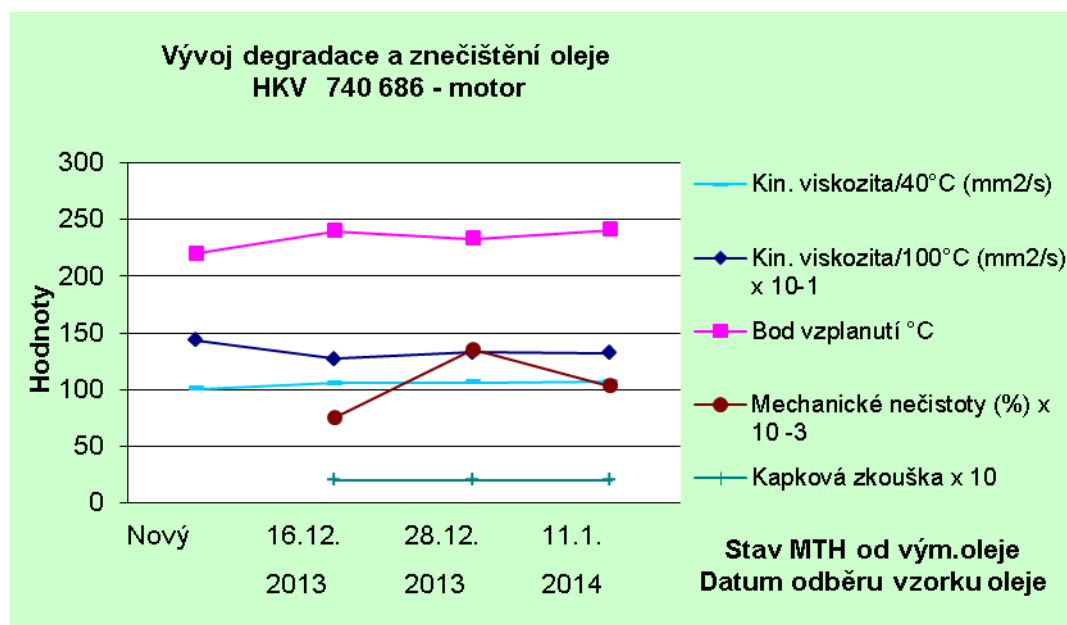


Obr. 25 - Kalibrační křivka (bod vzplanutí) [19]

5.1.2 Zhodnocení odlehlých bodů kalibrace (bod vzplanutí)

Tabulka 5 - Degradací záznam HKV 740 686

HKV 740 686 - Mol Dynamic Transit					
Datum odběru	Doporučeno	nový	16.12.13	28.12.13	11.1.14
Provozní hodiny od výměny oleje		0	27	1192	1390
Kin. viskozita/40°C (mm ² /s)	nárůst max. 25%, pokles max. 20%	100,50	105,73	106,08	106,77
Kin. viskozita/100°C (mm ² /s)	12,5 - 15,5	14,33	12,7	13,3	13,2
Bod vzplanutí °C	min.170	223	240	233	241
Mechanické nečistoty (%)	max. 0,4 %		0,075	0,135	0,103
Kapková zkouška	1 až 4		2	2	2

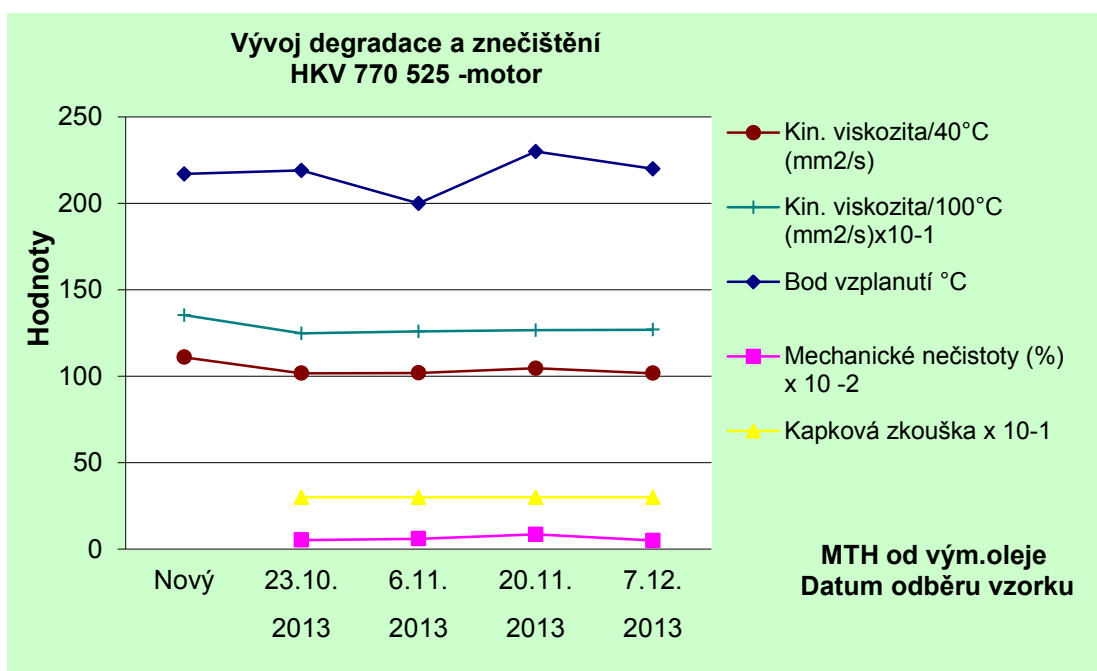


Tabulka 6 - IČ záznam HKV 740 686

HKV 740 686					
Datum odběru vzorku	detekční limit		16.12.13	28.12.13	11.1.14
Stav MTH od vým.oleje	min.	max.	879	1192	1390
saze (%T/0.1mm)	100,0	30,0	81,2	79,5	76,3
oxidační produkty (A/0.1mm)	0,01	1,0	0,21	0,22	0,22
nitratální produkty (A/0.1mm)	0,01	1,0	0,18	0,19	0,19
sulfatační produkty (A/0.1mm)	0,01	1,0	0,4	0,4	0,4
voda (%)	0,1	0,3	0,0	0,0	0,0
antioxidanty (%)	100	30	64,1	80,3	79,7
aromáty (%)	0	200	79,8	65,4	66,7

Tabulka 7 - Degradační záznam HKV 770 525

HKV 770 525, Mol Dynamic Transit						
Datum odběru	Doporučeno	nový	23.10.13	06.11.13	20.11.13	07.12.13
Provozní hodiny od výměny oleje		0	924	1116	1307	1425
Kin. viskozita/40°C (mm ² /s)	nárůst max. 25%, pokles max. 20%	111,01	101,70	101,90	104,60	101,70
Kin. viskozita/100°C (mm ² /s)	12,5 - 15,5	13,53	12,48	12,59	12,66	12,69
Bod vzplanutí °C	min. 170	217	219	200	230	220
Mechanické nečistoty (%)	max. 0,4%		0,053	0,060	0,085	0,050
Kapková zkouška	1 až 4		3	3	3	3

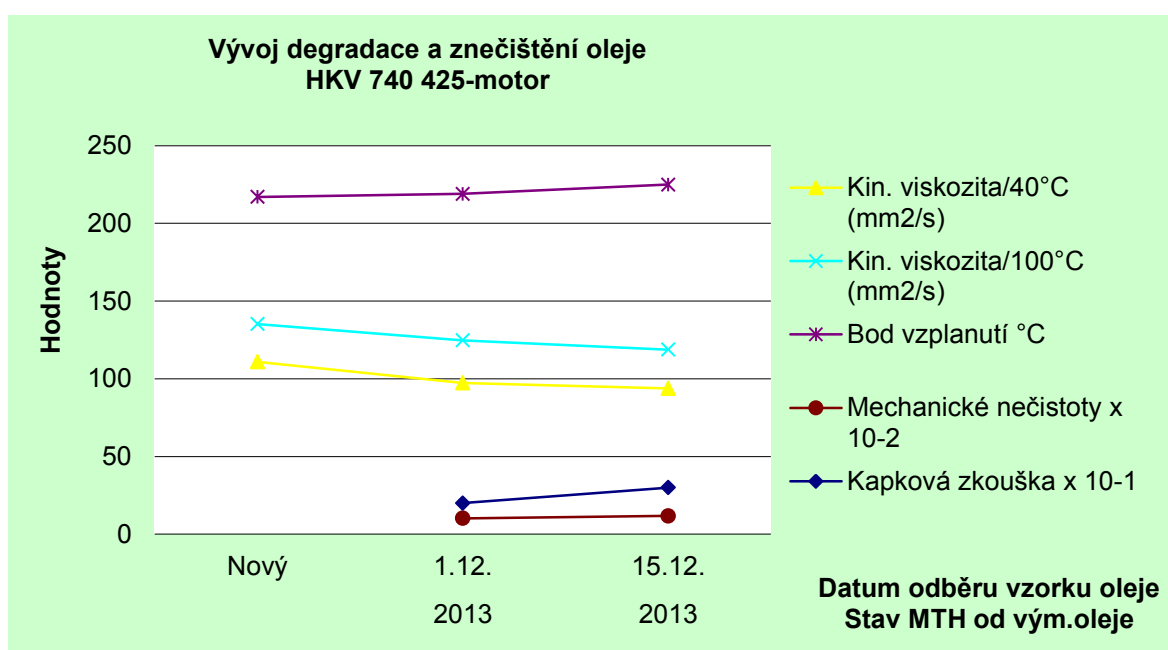


Tabulka 8 - IČ záznam HKV 770 525

HKV 770 525						
Datum odběru vzorku	detekční limit		23.10.13	6.11.13	20.11.13	7.12.13
Stav MTH od vým.oleje	min.	max.	924	1116	1307	1425
saze (%T/0.1mm)	100,0	30,0	41,4	39,7	34,3	32,2
oxidační produkty (A/0.1mm)	0,01	1,0	0,040	0,050	0,250	0,260
nitratační produkty (A/0.1mm)	0,01	1,0	0,020	0,030	0,220	0,230
sulfatační produkty (A/0.1mm)	0,01	1,0	0,100	0,130	0,500	0,500
voda (%)	0,1	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0
antioxidanty (%)	100	30	91,9	93,0	91,8	91,2
aromáty (%)	0	200	1,3	2,1	101,3	98,7

Tabulka 9 - Degradační záznam HKV 740 425

HKV 740 425 - Mol Dynamic Transit					
Datum odběru vzorku oleje	Doporučeno	6.11.13	1.12.13	15.12.13	27.1.14
Stav MTH od vým.oleje		195	621	872	193
Kin. viskozita/40°C (mm ² /s)	nárůst max. 25% pokles max. 20%	97,76	97,39	93,82	100,86
Kin. viskozita/100°C (mm ² /s)	12,5 - 15,5	13,92	12,48	11,88	12,84
Bod vzplanutí °C	min.170	200	219	225	231
Mechanické nečistoty (%)	max. 0,4%	0,090	0,103	0,118	0,070
Kapková zkouška	1 až 4	2	2	3	1



Tabulka 10 - IČ záznam HKV 740 425

HKV 740 425						
Datum odběru vzorku	detekční limit		6.11.13	1.12.13	15.12.13	27.1.14
Stav MTH od vým.oleje	min.	max.	195	621	872	193
saze (%T/0.1mm)	100	30	86,5	73,1	63,1	90,2
oxidační produkty (A/0.1mm)	0,01	1,0	0,010	0,240	0,250	0,250
nitratační produkty (A/0.1mm)	0,01	1,0	0,004	0,190	0,210	0,160
sulfatační produkty (A/0.1mm)	0,01	1,0	0,041	0,41	0,43	0,34
voda (%)	0,1	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0
antioxidanty (%)	100	30	93,3	94,5	84,6	95,8
aromáty (%)	0	200	100,0	91,0	91,6	71,8

Tabulka 11 Výsledky kalibrace u bodu vzplanutí

Index	File Name	Usage	Actual	Calculated	Diff. x Path
1	9089 - hkv 7	Calibration	220	226	6
2	9090 - hkv 7	Calibration	215	217	2
3	9091 - hkv 7	Calibration	219	221	2
4	9092 - hkv 7	Calibration	215	221	6
5	9093 - hkv 7	Calibration	225	220	-5
6	9094 - hkv 7	Calibration	230	224	-6
7	9101 - hkv 7	Calibration	215	220	5
8	9102 - hkv 7	Calibration	226	217	-9
9	9103 - hkv 7	Calibration	226	219	-7
10	9104 - hkv 7	Calibration	220	221	1
11	9105 - hkv 7	Calibration	220	218	-2
12	9106 - hkv 7	Calibration	218	217	-1
13	9107 - hkv 7	Calibration	221	221	0
14	9108 - hkv 7	Calibration	216	216	0
15	9109 - hkv 7	Calibration	232	221	-11
16	9110 - hkv 7	Calibration	223	218	-5
17	9111 - hkv 7	Calibration	218	219	1
18	9112 - hkv 7	Calibration	231	218	-13
19	9131 - hkv 7	Calibration	215	220	5
20	9130 - hkv 7	Calibration	222	235	13
21	9133 - hkv 7	Calibration	237	220	-17
22	9134 - hkv 7	Calibration	222	223	1
23	9135 - hkv 7	Calibration	200	222	22
24	9136 - hkv 7	Calibration	200	222	22
25	9137 - hkv 7	Calibration	223	222	-1
26	9138 - hkv 7	Calibration	225	224	-1
27	9158 - hkv 7	Calibration	222	221	-1
28	9159 - hkv 7	Calibration	222	222	0
29	9160 - hkv 7	Calibration	223	220	-3
30	9161 - hkv 7	Calibration	226	217	-9
31	9163 - hkv 7	Calibration	227	227	0
32	9164 - hkv 7	Calibration	222	225	3
33	9165 - hkv 7	Calibration	221	223	2
34	9166 - hkv 7	Calibration	219	218	-1
35	9167 - hkv 7	Calibration	221	223	2
36	9168 - hkv 7	Calibration	226	225	-1
37	9168a - hkv	Calibration	231	224	-7

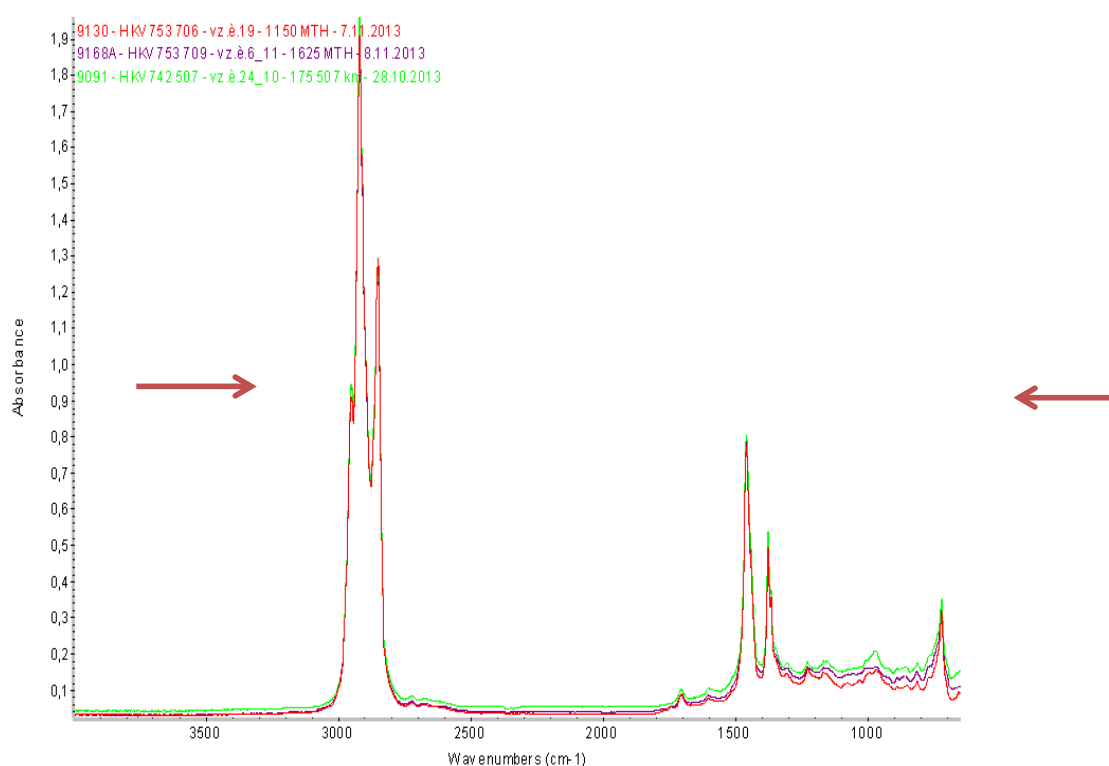
V tabulce byly zaznačeny odlehlé vzorky.

5.1.3 Viskozita při 40 °C

Spektrum

Spektra, která jsou vidět na obrázku č.24 vyhodnotil software TQ Analyst jako statisticky významná pro následnou kalibraci. Oblast hodnocení je při této kalibraci v celém spektrálním rozsahu. V průběhu kalibrace jsme zkoušeli zúžit spektra pouze na určitou oblast, nebylo však dosaženo takového korelačního koeficientu

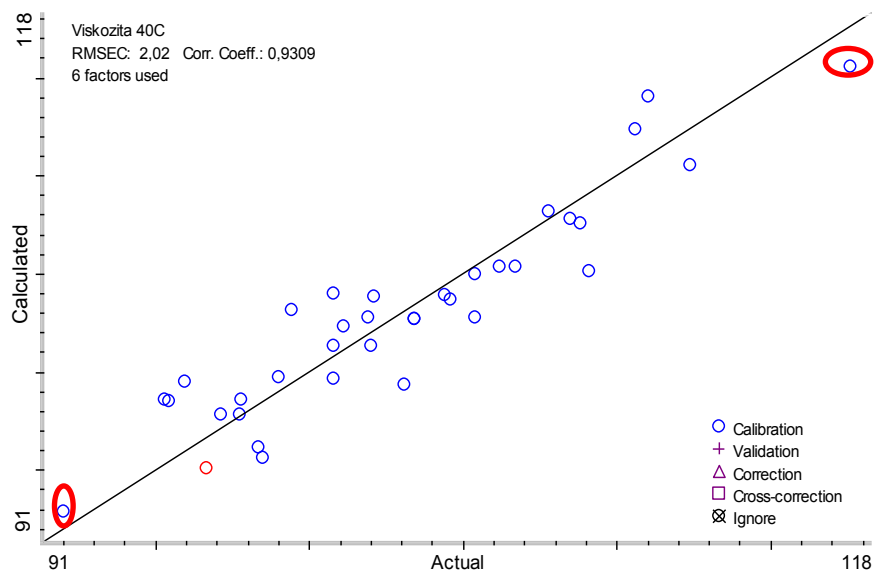
Oblast hodnocení: 3300 - 660 cm⁻¹



Obr. 26 - Spektrální oblast v celém rozsahu [19]

Výsledná kalibrace a její korelační koeficient naznačují, že jistá korelace byla nalezena, proto silně doporučuji rozšířit tuto kalibraci o další body a zvýšit tak její mocnost. Doporučuji starší body kalibrace nahrazovat novými v průběhu času (především odlehlejší výsledky). Při případné finalizaci této rychlometody do praxe doporučuji každý nevyhovující nově změřený vzorek ověřit primární metodou dle ČSN EN ISO 3104.

Použité standardy jsou vloženy v příloze IV.



Obr . 27 - Kalibrační křivka (viskozita) [19]

Výsledný korelační koeficient: **0,9309**. Pro odlehlé body doporučuji jejich výměnu za nové vzorky.

Tabulka 12 - Výsledky kalibrace u viskozity při 40 °C

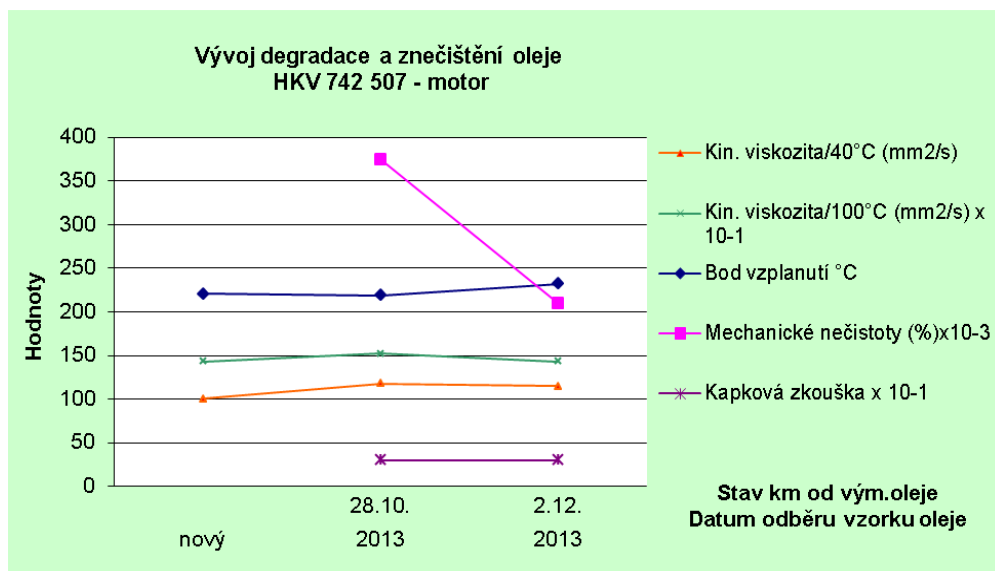
Index	File Name	Usage	Actual	Calculated	Diff. x Path
1	9089 - hkv 7	Calibration	96,64	95,11	-1,53
2	9090 - hkv 7	Calibration	108,5	107,77	-0,73
3	9091 - hkv 7	Calibration	117,6	115,6	-2
4	9092 - hkv 7	Calibration	110,6	112,36	1,76
5	9093 - hkv 7	Calibration	102,1	103,83	1,73
6	9094 - hkv 7	Calibration	104,4	103,95	-0,45
7	9101 - hkv 7	Calibration	106,2	105,4	-0,8
9	9103 - hkv 7	Calibration	98,99	99,71	0,72
10	9104 - hkv 7	Calibration	103,4	102,68	-0,72
11	9105 - hkv 7	Calibration	95,94	99,5	3,56
12	9106 - hkv 7	Calibration	109,1	105,17	-3,93
13	9107 - hkv 7	Calibration	97,73	97,82	0,09
14	9108 - hkv 7	Calibration	101,1	102,3	1,2
15	9109 - hkv 7	Calibration	106,7	105,37	-1,33
16	9110 - hkv 7	Calibration	108,8	107,57	-1,23
17	9111 - hkv 7	Calibration	97,12	97,82	0,7
18	9112 - hkv 7	Calibration	111	114,08	3,08
19	9131 - hkv 7	Calibration	100,8	99,66	-1,14
20	9130 - hkv 7	Calibration	92	92,88	0,88
21	9133 - hkv 7	Calibration	107,8	108,18	0,38
22	9134 - hkv 7	Calibration	99,42	103,14	3,72
23	9135 - hkv 7	Calibration	97,76	98,58	0,82
24	9136 - hkv 7	Calibration	101,9	102,8	0,9
25	9137 - hkv 7	Calibration	100,8	101,36	0,56
26	9138 - hkv 7	Calibration	105,4	102,76	-2,64
27	9158 - hkv 7	Calibration	95,28	98,63	3,35
28	9159 - hkv 7	Calibration	95,44	98,55	3,11
29	9160 - hkv 7	Calibration	98,35	96,13	-2,22
30	9161 - hkv 7	Calibration	102	101,37	-0,63
31	9163 - hkv 7	Calibration	98,5	95,61	-2,89
32	9164 - hkv 7	Calibration	103,1	99,39	-3,71
33	9165 - hkv 7	Calibration	103,4	102,73	-0,67
34	9166 - hkv 7	Calibration	112,4	110,54	-1,86
35	9167 - hkv 7	Calibration	100,8	104,02	3,22
36	9168 - hkv 7	Calibration	105,4	104,98	-0,42
37	9168a - hkv	Calibration	104,6	103,71	-0,89

V tabulce byly označeny odlehlé vzorky.

5.1.4 Zhodnocení odlehlých bodů kalibrace (viskozita při 40 °C)

Tabulka 13 - Degradací záznam HKV 742 507

HKV 742 507 Mol Dynamic Transít						
Datum odběru	Doporučeno	nový	28.10.13	2.12.13	10.1.14	20.1.14
Provozní hodiny od výměny oleje		0	175507 km	180018 km	204051	11 705 km
Kin. viskozita/40°C (mm ² /s)	nárůst max. 25%, pokles max. 20%	111,01	117,60	114,95	117,60	117,56
Kin. viskozita/100°C (mm ² /s)	13,2 - 16,0	13,53	15,19	14,29	14,01	13,48
Bod vzplanutí °C	nad 200	217	219	232	225	228
Mechanické nečistoty (%)	max. 0,4%		0,375	0,210	0,265	0,090
Kapková zkouška	1 až 4		3	3	4	3

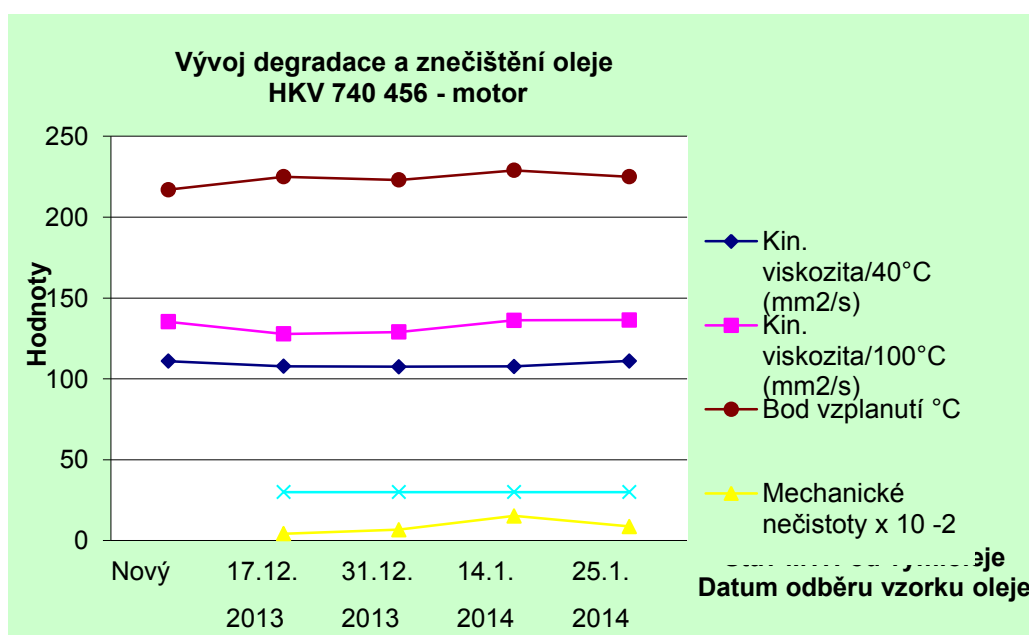


Tabulka 14 - IČ záznam HKV 742 507

HKV 742 507						
Datum odběru vzorku	detekční limit		28.10.13	2.12.13	10.1.14	20.1.14
Stav MTH od vým.oleje	min.	max.	175571 km	180018 km	204051	11 705 km
saze (%T/0.1mm)	100,0	30,0	37,3	30,2	28,4	60,5
oxidační produkty (A/0.1mm)	0,01	1,0	0,080	0,300	0,320	0,250
nitratační produkty (A/0.1mm)	0,01	1,0	0,070	0,270	0,280	0,200
sulfatační produkty (A/0.1mm)	0,01	1,0	0,018	0,550	0,570	0,420
voda (%)	0,1	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0
antioxidanty (%)	100	30	82,9	81,6	76,6	91,9
aromáty (%)	0	200	16,2	103,8	107,7	94,9

Tabulka 15 - Degradací záznam HKV 740 456

HKV 740 456 Mol Dynamic Transit						
Datum odběru	Doporučeno	nový	17.12.13	31.12.13	14.1.14	25.1.14
Provozní hodiny od výměny oleje		0	996	1095	1333	1467
Kin. viskozita/40°C (mm ² /s)	nárůst max. 25%, pokles max. 20%	111,01	107,76	107,50	107,67	111,06
Kin. viskozita/100°C (mm ² /s)	12,5 - 15,5	13,53	12,78	12,90	13,62	13,64
Bod vzplanutí °C	min.170	217	225	223	229	225
Mechanické nečistoty (%)	max. 0,4%		0,043	0,068	0,153	0,088
Kapková zkouška	1 až 4		3	3	3	3


Tabulka 16 - IČ záznam HKV 740 456

HKV 740 456						
Datum odběru vzorku	detekční limit		17.12.13	31.12.13	14.1.	25.1.
Stav MTH od vým.oleje	min.	max.	996	1095	1333	1467
saze (%T/0.1mm)	100,0	30,0	64,4	64,4	60,5	54,5
oxidační produkty (A/0.1mm)	0,01	1,0	0,260	0,270	0,270	0,270
nitratační produkty (A/0.1mm)	0,01	1,0	0,220	0,220	0,220	0,210
sulfatační produkty (A/0.1mm)	0,01	1,0	0,450	0,460	0,460	0,450
voda (%)	0,1	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0
antioxidanty (%)	100	30	90,8	91,2	90,4	89,4
aromáty (%)	0	200	97,4	94,9	91,0	88,5

6 Závěr

Cílem této diplomové práce bylo zhodnocení využití infračervené spektrometrie pro analýzu motorových olejů. Popsal jsem základní informace o principu infračervené spektrometrie včetně postupu, jakým by mělo probíhat správné měření vzorku. Měření se provádělo na motorových olejích pocházejících z lokomotiv, konkrétně se jednalo o motorový olej Mol Dynamic Transit. Infračervené spektra jsem získával za pomoci přístroje Avatar Nicolet 320 s použitím počítačového software OMNIC. Spektra byla dále analyzována pomocí chemometrického software TQ Analyst a byly vytvořeny kalibrační modely pro viskozitu při 40 °C a bod vzplanutí. U viskozity byl nalezen vyhovující korelační koeficient a určitě je vhodné pokračovat rozvíjením této metody. U bodu vzplanutí bohužel vhodný korelační koeficient nalezen nebyl, proto se dá obecně doporučit rozšíření kalibrace o více vzorků se sníženým bodem vzplanutí a kalibraci provádět znovu.

V práci jsem také zpracoval dosavadní poznatky o motorových olejích, jejich vlastnostech a způsobech jejich analýzy. Ta je umožněna pomocí základních metod tribotechnické diagnostiky, která umožňuje sledování stavu strojního zařízení pomocí mazacího media a rovněž nám umožňuje diagnostikovat samotné mazivo. Olej je proto používán jako diagnostický parametr. Přínos zavedením tribodiagnostiky do struktury pracovního podniku je nepopíratelný, zejména pak i v oblasti ekonomického snížení nákladů, na což se v poslední době stále větší počet podniků zaměřuje.

Diplomová práce se primárně měla zabývat hodnocením využití infračervené spektrometrie pro analýzu MO a sestavením kalibračních modelů na chemometrickém software TQ analyst. Jelikož měření probíhalo v laboratořích společnosti ESOS s.r.o. umožnili mi nejen prakticky si vyzkoušet měření na IČ spektrometrii, ale měl jsem možnost vyzkoušet si veškeré zkoušky, které u nich provádějí na olejích. Měřil jsem tedy viskozitu při 40°C a při 100°C, bod vzplanutí v otevřeném kelímku dle CLEVELANDA, kapkovou zkoušku, prováděl jsem sestavování ferogramu a jeho mikroskopické vyhodnocení, stanovoval jsem kód čistoty a měřil kyselost oleje. Veškeré zkoušky jsem prováděl pod odborným vedením pracovníků laboratoře. Prakticky jsem si vyzkoušel odběr vzorků a práci s počítačovým software OMNIC. Tato praktická zkušenost je pro mne velkým přínosem, jelikož jsem si teoretické znalosti mohl ověřit v praxi.

Cíle práce byly splněny v celém rozsahu s tím, že kalibrační modely, které byly zhotoveny jak pro bod vzplanutí, tak pro viskozitu při 40°C je potřeba doplnit o novější vzorky olejů a dále je rozvíjet.

Seznam použité literatury

- [1] HRDLIČKA, Zdeněk. *Automobilové kapaliny*. Vyd. 1. Praha: Grada, 1996, 119 s. ISBN 80-716-9332-4.
- [2] VLK, František. *Paliva a maziva motorových vozidel*. Vyd. 1. Brno: František Vlk, 2006. 375 s. ISBN 80-239-6461-5.
- [3] JAN, Zdeněk a Bronislav ŽDÁNSKÝ. *Automobily 3*. Vyd. 4. Brno: Polygra, 2007, 165 s. ISBN 978-80-903671-7-3
- [4] STRAKA, Bedřich. *Motorové oleje a tribotechnická diagnostika naftových motorů*. Vyd. 1. Praha: NADAS - Nakladatelství dopravy a spojů, 1986. 248 s.
- [5] /online/ Svět ropy. Specifikace motorových olejů.
[cit. 2014-10-01]. Dostupné z: <http://www.petroleum.cz>
- [6] /online/ Motorové oleje, aditiva, maziva, filtry. *Oleje pro dvoudobé motory*. [cit. 2014-10-01]. Dostupné z: <http://www.oleje-aditiva.cz/>
- [7] PAPOUŠEK, Miroslav a Pavel ŠTĚRBA. *Diagnostika spalovacích motorů*. 2., aktualiz. vyd. Brno: Computer Press, 2007, 223 s. Auto-moto-profi (Computer Press). ISBN 978-80-251-1697-5.
- [8] HELEBRANT, František; ZIGLER Jiří a Daniela MARASOVÁ. *Technická diagnostika a spolehlivost*. 1.vyd. Ostrava: VŠB - Technická univerzita ostrava, 2001, 155 s. ISBN 80-707-8883-6.
- [9] JAMRICHOVÁ Zuzana; STODOLA Jiří a Petr STODOLA. *Diagnostika strojov a zariadení*. 1. Vyd. Žilina: EDIS, 2011, 281 s. ISBN 978-80-554-0385-4
- [10] /online/ VERKON s.r.o.: Analyzátor bodu vzplanutí dle CLEVELANDA. [cit. 2014-02-08]. Dostupné z: <http://www.verkon.cz/analyzator-bodu-vzplanuti-cleveland-otevreny-kelimek-?keyword=bod%20vzplanuti>
- [11] /online/ ČERNÝ Jaroslav., *Vlastnosti motorových olejů: Nečistoty a saze v motorovém oleji*. Ústav technologie ropy a petrochemie [cit. 2014-02-12]. Dostupné z: <https://www.oleje.cz/clanek/Vlastnosti-motorovych-oleju---Necistoty-a-saze-v-motorovem-oleji>

- [12] /online/ Infračervená spektrometrie. [cit. 2014-02-12]. Dostupné z: http://www.vscht.cz/anl/lach1/7_IC.pdf
- [13] /online/ MAREK, Vladislav. Tribotechnická diagnostika motorových olejů. [cit. 2014-02-22]. Dostupné z: <http://www.cmms.cz/mazani/205-trobotechnicka-diagnostika-motovych-oleju.html>
- [14] STODOLA, Jiří. *Diagnostika motorových vozidel*. 2., aktualiz. Vyd. FSI VUT BRNO 2010. 268 s.
- [15] ILENIOVÁ Jana a Danko KOŠŤÁLIKOVÁ. *Hodnotenie stavu olejov osobných automobilov*. Oil state valuation of passenger cars. Chem. Listy 102, 2008. s. (35 - 37).
- [16] /online/ Spektrometrie v blízké infračervené oblasti. [cit. 2014-02-26]. Dostupné z: http://web.vscht.cz/~koplikr/IR_4.pdf
- [17] /online/ MILDE, David. INFRAČERVENÁ A RAMANOVA SPEKTROMETRIE: *Transmittance a absorbance v infračerveném spektru*. 2004 - 2008, s. 18 [cit. 2014-02-22]. Dostupné z: <http://ach.upol.cz/user-files/intranet/im-ir-raman-pdf-1287047361.pdf>
- [18] JANDERA, Pavel. *Atomová a molekulová spektroskopie se zaměřením na stopovou analýzu kontaminantů*. Díl B, *Molekulová spektroskopie v organické analýze*. Vyd. 2. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2006. 288 s. ISBN 80-7194-906-X
- [19] Fotografie autora
- [20] /online/ MATĚJKA, Pavel. SPEKTROMETRIE V BLÍZKÉ INFRAČERVENÉ OBLASTI: TQ Analyst. 12 s. [cit. 2014-03-13]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/anl/lach2/NIR.pdf>
- [21] /online/ Plynové cely: plynové kyvety pro vzorky v plynném stavu. Společnost Nicolet s.r.o. [cit. 2014-03-25]. Dostupné z: <http://www.nicoletcz.cz/plynovecely>
- [22] SKOOG, Douglas A, F HOLLER a Stanley R CROUCH. *Principles of instrumental analysis*. 6th ed. / . Belmont, CA: Thomson Brooks/Cole, c2007, xv, 1039 p. ISBN 04-950-1201-7.

Seznam obrázků a grafů

Obrázek 1:	Viskozitní třídy motorových olejů SAE v závislosti na teplotě.....	17
Obrázek 2:	Motorový olej pro dvoudobé motory (minerální).....	18
Obrázek 3:	Vanova křivka.....	22
Obrázek 4:	Viskozimetr typu Ubbelohde.....	26
Obrázek 5:	Popis viskozimetru.....	27
Obrázek 6:	Popis viskozimetru.....	27
Obrázek 7:	Popis viskozimetru.....	28
Obrázek 8:	Automatický přístroj pro měření bodu vzplanutí CLEVELAND.....	30
Obrázek 9:	Přístroj pro měření bodu vzplanutí používaný ve společnosti ESOS...	33
Obrázek 10:	Množství nečistot v provozovaném motorovém oleji.....	36
Obrázek 11:	Příklady olejových skvrn.....	36
Obrázek 12:	Vibrační pohyby molekul z pohledu klasické fyziky.....	38
Obrázek 13:	Srovnání IČ spekter vzorku a čistého oleje.....	39
Obrázek 14:	Transmitance a absorpance v infračerveném spektru.....	41
Obrázek 15:	Plynové kyvety.....	42
Obrázek 16:	Průnik evanescentních vln do měřeného vzorku.....	44
Obrázek 17:	Difuzní reflektance v měřeném vzorku ve formě prášku.....	46
Obrázek 18:	Údaje obsažené na evidenčním štítku	49
Obrázek 19:	Vlastní odběr do vzorkovnice.....	49
Obrázek 20:	Uložení vzorkovnic.....	50
Obrázek 21:	Přístroj NICOLET AVATAR 320.....	52
Obrázek 22:	Vložení standard do programu TQ Analyst.....	53
Obrázek 23:	Spektrální oblast I.....	54
Obrázek 24:	Spektrální oblast II.....	55
Obrázek 25:	Kalibrační křivka.....	55
Obrázek 26:	Spektrální oblast v celém rozsahu.....	60
Obrázek 27:	Kalibrační křivka (viskozita).....	61

Seznam tabulek

Tabulka 1:	Viskozitní klasifikace SAE J300.....	17
Tabulka 2:	Schéma činnosti tribotechnické diagnostiky.....	21
Tabulka 3:	Doporučené hodnoty pro motorové oleje.....	24
Tabulka 4:	Propustnost záření dle jednotlivých materiálů krystalu.....	44
Tabulka 5:	Degradační záznam HKV 740 686.....	54
Tabulka 6:	IČ záznam HKV 740 686.....	54
Tabulka 7:	Degradační záznam HKV 770 525.....	55
Tabulka 8:	IČ záznam HKV 770 525.....	55
Tabulka 9:	Degradační záznam HKV 740 425.....	56
Tabulka 10:	IČ záznam HKV 740 425.....	56
Tabulka 11:	Výsledky kalibrace u bodu vzplanutí.....	58
Tabulka 12:	výsledky kalibrace u viskozity při 40 °C.....	61
Tabulka 13:	Degradační záznam HKV 742 507.....	62
Tabulka 14:	IČ záznam HKV 742 507.....	62
Tabulka 15:	Degradační záznam HKV 740 456.....	63
Tabulka 16:	IČ záznam HKV 740 456.....	63

Seznam příloh

Příloha I	Výkonnostní třídy ACEA
Příloha II	Normy výrobců automobilů
Příloha III	Použité standarty při kalibraci (bod vzplanutí)
Příloha IV	Použité standarty při kalibraci (viskozita při 40 °C)

Příloha I

Tabulka 1 – ACEA zatřídění olejů pro benzinové motory

ACEA třída	Obecný popis a provozní použití
A1	Vícestupňové oleje pro benzinové motory. Nízkoviskózní oleje s malým koeficientem tření zajišťující nízkou spotřebu paliva.
A2	Běžné vícestupňové oleje pro benzinové motory.
A3	Nízkoviskózní vícestupňové oleje udržující viskozitní třídu během provozu s nízkou odparností. Zajišťují lépe čistotu motoru a jsou odolnější proti zahušťování ve srovnání s oleji tříd A1 a A2.

Tabulka 2 – ACEA zatřídění olejů pro naftové motory osobních (lehkých) automobilů

ACEA třída	Obecný popis a provozní použití
B1	Vícestupňové oleje pro naftové motory osobních automobilů. Nízkoviskózní oleje s malým koeficientem tření zajišťující nízkou spotřebu paliva.
B2	Běžné vícestupňové oleje pro naftové motory osobních automobilů.
B3	Nízkoviskózní vícestupňové oleje udržující viskozitní třídu během provozu s nízkou odparností. Lepší ochrana proti opotřebení, tvorbě úsad a „zacházení“ s karbonem ve srovnání s oleji tříd B1 a B2.
B4	Nová kategorie od roku 1998. Určeny pro motory s přímým vstřikem.

Tabulka 3 – ACEA zatřídění olejů pro naftové motory nákladních vozů

ACEA třída	Obecný popis a provozní použití
E1	Pro nepřepíňované a mírně přepíňované naftové motory.
E2	Pro přepíňované naftové motory a běžné výměnné lhůty. Zlepšená ochrana proti opotřebení, leštění válců, tvorbě úsad a kalů ve srovnání s oleji třídy E1. Nižší spotřeba oleje ve srovnání s E1 oleji.
E3	Oleje udržující viskozitní třídu během provozu, pro náročný provoz a případně prodloužené výměnné lhůty. Zlepšená ochrana proti opotřebení, leštění válců, tvorbě úsad a kalů ve srovnání s oleji třídy E2. Nižší spotřeba oleje ve srovnání s E2 oleji. Lepší „zacházení“ s karbonem ve srovnání s E2 oleji.
E4	Nová kategorie zavedená od roku 1998. Zlepšené vlastnosti ve srovnání s E3 oleji. Doporučeny pro těžké podmínky, např. prodloužené výměnné intervaly. Vhodné pro velmi zatížené motory splňující emisní limity Euro 1, 2 a 3.
E5	Nová kategorie zavedená v září 1999. Pokus o globální specifikaci zahrnující požadavky Ameriky i Evropy. Překračují požadavky na E3 oleje a jsou vhodné pro vysoce zatížené motory splňující Euro 1, 2 a 3 a pracující v těžkých podmínkách, např. pro prodloužené výměnné intervaly.

Příloha II

Normy výrobců automobilů a motorů

- VW 501.00 - lehkoběžné motorové oleje pro benzinové a nepřepřlňované naftové motory
- VW 500.01 - běžné motorové oleje pro benzinové a nepřepřlňované naftové motory
- VW 502.00 - lehkoběžné oleje pro benzinové motory
- VW 503.00 - lehkoběžné i běžné oleje pro benzinové motory s prodlouženou dobou výměny
- VW 505.00 - oleje pro nepřepřlňované i přepřlňované naftové motory
- VW 505.01 - oleje pro nepřepřlňované i přepřlňované naftové motory včetně motorů čerpadlo – tryska
- VW 506.00 - lehkoběžné i běžné oleje pro naftové motory s velmi dlouhou dobou výměny
- VW 506.01 - lehkoběžné oleje pro naftové motory TDi (čerpadlo – tryska) prodloužené výměnné intervaly
- VW 504.00 - lehkoběžné oleje pro benzinové motory, omezení sulfátového popelu, prodloužené výměnné intervaly
- VW 507.00 - lehkoběžné oleje pro naftové motory, omezení sulfátového popelu, prodloužené výměnné intervaly
- MB 228.1 - oleje pro nepřepřlňované i přepřlňované naftové motory
- MB 228.3 - oleje pro nepřepřlňované i přepřlňované naftové motory osobních i nákladních automobilů, vhodné pro dálkovou přepravu a prodloužené výměnné lhůty
- MB 228.5 - pro obdobnou oblast použití jako MB 228.3, ale s vyššími užitnými vlastnostmi – další možné prodloužení výměnných lhůt v lehkých třídách až do 45.000 km, v těžkých třídách až do 160.000 km (servisní ukazatel)
- MB 228.51 - oleje pro nákladní automobily, omezení sulfátového popelu, síry a fosforu, přibližně odpovídá ACEA E6
- MB 229.1 - oleje pro benzinové a naftové motory osobních vozidel (vyšší požadavky oproti ACEA A2-96/A3-96 a B2-96/B3-96)
- MB 229.3 – oleje pro osobní vozidla s prodlouženými intervaly výměny (30 000 km)
- MB 229.51 - - pro osobní automobily s naftovými motory, vybavenými filtrem pevných částic, a pro benzínové motory s prodlouženými servisními intervaly. Vychází z požadavku ACEA A3/B4 a C3: oleje odpovídající této specifikaci jsou nízkopopelné a long life.
- MAN 271 - přibližně odpovídá ACEA E2
- MAN M3275 - přibližně odpovídá ACEA E3
- MAN M3277 - přibližně odpovídá ACEA E4, srovnatelné s MB 228.5
- MAN M3477 - přibližně odpovídá ACEA E6, srovnatelné s MB 228.51

Příloha III

Použité standardy při kalibraci (bod vzplanutí).

1	9089 - HKV	Calibration	220
2	9090 - HKV	Calibration	215
3	9091 - HKV	Calibration	219
4	9092 - HKV	Calibration	215
5	9093 - HKV	Calibration	225
6	9094 - HKV	Calibration	230
7	9101 - HKV	Calibration	215
8	9102 - HKV	Calibration	226
9	9103 - HKV	Calibration	226
10	9104 - HKV	Calibration	220
11	9105 - HKV	Calibration	220
12	9106 - HKV	Calibration	218
13	9107 - HKV	Calibration	221
14	9108 - HKV	Calibration	216
15	9109 - HKV	Calibration	232
16	9110 - HKV	Calibration	223
17	9111 - HKV	Calibration	218
18	9112 - HKV	Calibration	231
19	9131 - HKV	Calibration	215
20	9130 - HKV	Calibration	222
21	9133 - HKV	Calibration	237
22	9134 - HKV	Calibration	222
23	9135 - HKV	Calibration	200
24	9136 - HKV	Calibration	200
25	9137 - HKV	Calibration	223
26	9138 - HKV	Calibration	225
27	9158 - HKV	Calibration	222
28	9159 - HKV	Calibration	222
29	9160 - HKV	Calibration	223
30	9161 - HKV	Calibration	226
31	9163 - HKV	Calibration	227
32	9164 - HKV	Calibration	222
33	9165 - HKV	Calibration	221
34	9166 - HKV	Calibration	219
35	9167 - HKV	Calibration	221
36	9168 - HKV	Calibration	226
37	9168A - HKV	Calibration	231

Příloha IV

Použité standardy při kalibraci (viskozita).

1	9089 - HKV	Calibration	96,64
2	9090 - HKV	Calibration	108,5
3	9091 - HKV	Calibration	117,6
4	9092 - HKV	Calibration	110,6
5	9093 - HKV	Calibration	102,1
6	9094 - HKV	Calibration	104,4
7	9101 - HKV	Calibration	106,2
8	9102 - HKV	Ignore	109,7
9	9103 - HKV	Calibration	98,99
10	9104 - HKV	Calibration	103,4
11	9105 - HKV	Calibration	95,94
12	9106 - HKV	Calibration	109,1
13	9107 - HKV	Calibration	97,73
14	9108 - HKV	Calibration	101,1
15	9109 - HKV	Calibration	106,7
16	9110 - HKV	Calibration	108,8
17	9111 - HKV	Calibration	97,12
18	9112 - HKV	Calibration	111
19	9131 - HKV	Calibration	100,8
20	9130 - HKV	Calibration	92
21	9133 - HKV	Calibration	107,8
22	9134 - HKV	Calibration	99,42
23	9135 - HKV	Calibration	97,76
24	9136 - HKV	Calibration	101,9
25	9137 - HKV	Calibration	100,8
26	9138 - HKV	Calibration	105,4
27	9158 - HKV	Calibration	95,28
28	9159 - HKV	Calibration	95,44
29	9160 - HKV	Calibration	98,35
30	9161 - HKV	Calibration	102
31	9163 - HKV	Calibration	98,5
32	9164 - HKV	Calibration	103,1
33	9165 - HKV	Calibration	103,4
34	9166 - HKV	Calibration	112,4
35	9167 - HKV	Calibration	100,8
36	9168 - HKV	Calibration	105,4
37	9168A - HKV	Calibration	104,6